

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11133545 A

(43) Date of publication of application: 21 . 05 . 99

(51) Int. Cl.

G03C 1/498

(21) Application number: 09316184

(22) Date of filing: 31 . 10 . 97

(71) Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

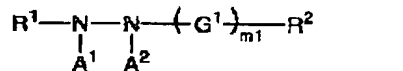
(72) Inventor:  
SUZUKI HIROYUKI  
EZOE TOSHIHIDE  
YAMADA KOZABURO

## (54) HEAT DEVELOPABLE RECORDING MATERIAL

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a heat-developable recording material high in sensitivity and Dmax and contrast and superior in storage stability by incorporating an organic silver salt and a reducing agent and a specified hydrazine derivative.

SOLUTION: This recording material has at least one image forming layer containing the organic silver salt and the reducing agent and the hydrazine derivative represented by formula I in which R<sup>1</sup> is an aliphatic or aromatic or heterocyclic group; R<sup>2</sup> is an H atom or a blocking group; at least one of R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> is a group represented by formula II; G<sup>1</sup> is a -C(=O)- or =COCO-group; each of A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> is an H atom or an alkylsulfonyl group or the like; and m<sub>1</sub> is 0 or 1, and in formula II, \* is a bond for combining directly or through a bonding group with R<sup>1</sup> or R<sup>2</sup>; Z is a nonmetallic atomic group necessary to form a 5- or 6-membered unsaturated hetero ring; and X is a -O or -S or the like.



COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-133545

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月21日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>  
G 0 3 C 1/498

識別記号  
5 0 2

F I  
G 0 3 C 1/498 5 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願平9-316184

(22) 出願日 平成9年(1997)10月31日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 鈴木 博幸

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 江副 利秀

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 山田 耕三郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 熱現像記録材料

(57) 【要約】

【課題】 高Dmax、高感度で、硬調性が十分であり、かつ保存性に優れた熱現像記録材料を提供する。

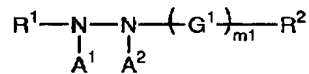
【解決手段】 少なくとも1層の画像形成層を有する熱現像記録材料において、有機銀塩と還元剤と特定のヒドラジン誘導体とを含有させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも一層の画像形成層を有する熱現像記録材料において、有機銀塩、還元剤および下記一般式(1)で表されるヒドラジン誘導体を含有することを特徴とする熱現像記録材料。

## 【化1】

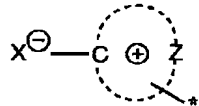
## 一般式(I)



[一般式(1)中、R<sup>1</sup>は脂肪族基、芳香族基またはヘテロ環基を表し、R<sup>2</sup>は水素原子またはブロック基を表し、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>のうち少なくとも一つは、下記一般式(I1)で表される基を有する。G<sup>1</sup>は-C(=O)-、-COCO-、-C(=S)-、-SO<sub>2</sub>-、-SO-、-PO(R<sup>3</sup>)- (R<sup>3</sup>はR<sup>2</sup>に定義した基と同じ範囲より選ばれ、R<sup>2</sup>と異なっても良い。)、またはイミノメチレン基を表す。A<sup>1</sup>およびA<sup>2</sup>は各々水素原子、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基またはアシル基を表し、少なくとも一方は水素原子である。m1は0または1であり、m1が0の時、R<sup>2</sup>は脂肪族基、芳香族基、またはヘテロ環基を表す。

## 【化2】

## 一般式(II)



(式中、\*はR<sup>1</sup>もしくはR<sup>2</sup>と直接または連結基を介して結合する結合手を表し、Zは共役した正電荷を有する5員または6員の不飽和ヘテロ環を形成する非金属原子団を表し、X<sup>-</sup>は-O<sup>-</sup>、-S<sup>-</sup>、または-N<sup>-</sup>R<sup>1</sup>を表す。R<sup>1</sup>は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。)]

【請求項2】感光性ハロゲン化銀を含み、感光性を有する請求項1の熱現像記録材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱現像記録材料に関し、特に印刷製版用に適している感光性の熱現像記録材料(即ち熱現像感光材料)に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】熱現像処理法を用いて写真画像を形成する熱現像感光材料は、例えば米国特許第3152904号、3457075号、およびD. モーガン(Morgan)とB. シェリー(Shely)による「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver System)」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテ

リアルズ(Imaging Processes and Materials) Neblett 第8版、スタージ(Sturge)、V. ウォールワース(Walworth)、A. シェップ(Shepp)編集、第2頁、1969年に開示されている。

【0003】このような熱現像感光材料は、還元可能な銀源(例えば有機銀塩)、触媒活性量の光触媒(例えばハロゲン化銀)、銀の色調を制御する色調剤および還元剤を通常バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温(例えば、80℃以上)に加熱した場合に還元可能な銀源(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。

【0004】しかし現状ではこのような熱現像感光材料は、マイクロ用感材や、医療用感材として使用されることが多く、印刷用感材としてはごく一部で使われているのみである。それは、得られる画像のDmaxが低く、階調が軟調なために、印刷用感材としては画質が著しく悪いからであった。

【0005】一方、近年レーザーや発光ダイオードの発達により、600~800nmに発振波長を有するスキャナーやイメージセッターが広く普及し、これらの出力機に適性を有する、感度、Dmaxが高く、かつ硬調な感材の開発が強く望まれていた。

【0006】また、近年印刷分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる印刷用途の光感光性熱現像写真材料に関する技術が必要とされている。これら光感光性熱現像写真材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単に環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0007】ところで、米国特許第3667958号には、ポリヒドロキシベンゼン類とヒドロキシルアミン類、レダクトン類またはヒドラジン類を併用した熱現像感光材料が高い画質識別性と解像力を有することが記載されているが、この還元剤の組み合わせはカブリの上昇を引き起こしやすいことが判った。

【0008】また、Dmaxが高く、階調が硬調である熱現像記録材料を得る方法として、米国特許第5496695号に記載されているヒドラジン誘導体を記録材料に添加する方法がある。これにより、高Dmax、超硬調な熱現像記録材料を得ることができるが、感度、硬調性、Dmax、Dmin、化合物の保存性などすべてに満足しうるレベルには達していないことが判った。

【0009】また、欧州特許第762196A<sup>1</sup>号に記載されているヒドラジン誘導体を使用することで、硬調性や化合物の保存性に改善は見られたものの、やはり未だ満足いくレベルには達していないことが判った。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は感度、Dmaxが高く、硬調であり、かつ保存性に優れた熱現像記録材料を提供することである。特に、画質がよく、湿式処理が必要ない完全ドライ処理の印刷製版用記録材料を提供することである。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的は、次の本発明によって達成された。

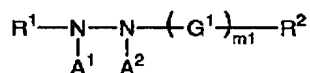
(1) 少なくとも一層の画像形成層を有する熱現像記録材料において、有機銀塩、還元剤および下記一般式

(I) で表されるヒドラジン誘導体を含有することを特徴とする熱現像記録材料。

#### 【0012】

##### 【化3】

一般式(I)

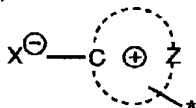


【0013】〔一般式(I)中、R<sup>1</sup>は脂肪族基、芳香族基またはヘテロ環基を表し、R<sup>2</sup>は水素原子またはブロック基を表し、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>のうち少なくとも一つは、下記一般式(II)で表される基を有する。G<sup>1</sup>は—C(=O)—、—COCO—、—C(=S)—、—SO<sub>2</sub>—、—SO—、—PO(R<sup>3</sup>)—(R<sup>3</sup>はR<sup>2</sup>に定義した基と同じ範囲より選ばれ、R<sup>2</sup>と異なっても良い。)、またはイミノメチレン基を表す。A<sup>1</sup>およびA<sup>2</sup>は各々水素原子、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基またはアシル基を表し、少なくとも一方は水素原子である。m1は0または1であり、m1が0の時、R<sup>2</sup>は脂肪族基、芳香族基、またはヘテロ環基を表す。

#### 【0014】

##### 【化4】

一般式(II)



【0015】(式中、\*はR<sup>1</sup>もしくはR<sup>2</sup>と直接または連結基を介して結合する結合手を表し、Zは共役した正電荷を有する5員または6員の不飽和ヘテロ環を形成する非金属原子団を表し、X<sup>⊖</sup>は—O<sup>⊖</sup>、—S<sup>⊖</sup>、または—N<sup>⊖</sup>R<sup>4</sup>を表す。R<sup>4</sup>は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。)

(2) 感光性ハロゲン化銀を含み、感光性を有する上記(1)の熱現像記録材料。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の熱現像記録材料は、少なくとも1層の画像形成層を有し、有機銀塩と還元剤とを含有し、さらに好ましくは感光性ハロゲン化銀を含有する熱現像感光材料である。そして、特に硬調な印刷用感材であることが好ましい。

10 【0017】このような熱現像記録材料において、一般式(I)で表されるヒドラジン誘導体を含有させることによって、十分満足な硬調性が得られ、かつ保存安定性に優れたものとなる。また、Dmaxが高く、高感度となる。これに対し、一般式(I)とは異なる一般式(II)で表される基をもたないヒドラジン誘導体では、硬調性と保存安定性の両立を図ることができない。

20 【0018】次に一般式(I)で表される化合物について詳しく説明する。一般式(I)において、R<sup>1</sup>は脂肪族基、芳香族基またはヘテロ環基を表すが、R<sup>1</sup>で表される脂肪族基は好ましくは炭素数1~30の置換もしくは無置換の、直鎖、分岐、または環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基である。

30 【0019】一般式(I)において、R<sup>1</sup>で表される芳香族基は単環もしくは縮合環のアリール基で、例えばベンゼン環、ナフタレン環から誘導されるフェニル基、ナフチル基が挙げられる。R<sup>1</sup>で表されるヘテロ環基としては、単環または縮合環の、飽和もしくは不飽和の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基で、これらの基中のヘテロ環としては、例えばピリジン環、イミダゾール環、モルホリン環、トリアジン環、ピリミジン環、チアゾール環、チアジアゾール環、オキサゾール環、キノリン環、イソキノリン環、ベンゾチアゾール環、ピラゾール環、ベンズイミダゾール環、ピペリジン環、ピペラジン環等が挙げられる。

【0020】R<sup>1</sup>として好ましいものはアリール環、アルキル基、または芳香族ヘテロ環基であり、更に好ましくはフェニル基、炭素数1~3の置換アルキル基、または芳香族ヘテロ環基である。

40 【0021】R<sup>1</sup>は置換されていても良く、代表的な置換基としては例えばハロゲン原子(フッ素原子、クロル原子、臭素原子、または沃素原子)、アルキル基(アルキル基、シクロアルキル基、活性メチン基などを含む)、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基(ヘテロ環基)、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基(例えばピリジニオ基)、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ

基、アルコキシ基（エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む）、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、

（アルキル、アリール、またはヘテロ環）アミノ基、N-置換の含窒素ヘテロ環基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、

（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、4級のアンモニオ基、オキサモイルアミノ基、（アルキルもしくはアリール）スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、

（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、（アルキルまたはアリール）スルホニル基、（アルキルまたはアリール）スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、シリル基、スチニル基等が挙げられる。

【0022】これら置換基は、これら置換基で更に置換されていても良い。

【0023】R<sup>1</sup>が有していても良い置換基として好ましいものは、R<sup>1</sup>が芳香族基またはヘテロ環基を表す場合、アルキル基（活性メチレン基を含む）、アラルキル基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、イミド基、チオウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基（その塩を含む）、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、スルホ基（その塩を含む）、スルファモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基などが挙げられる。

【0024】またR<sup>1</sup>が脂肪族基を表す場合は、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、イミド基、チオウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基（その塩を含む）（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、スルホ基（その塩を含む）、スルファモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基等が好ましい。

【0025】R<sup>1</sup>が有する置換基として更に好ましくは、R<sup>1</sup>がフェニル基または芳香族ヘテロ環基を表す時、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基、アルキル基、

アシルオキシ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルホンアミド基、チオウレイド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、カルボキシ基（またはその塩）、スルホ基（またはその塩）、アルコキシカルボニル基、アミノ基またはクロル原子が挙げられる。

【0026】R<sup>1</sup>が炭素数1~3の置換アルキル基を表す時、R<sup>1</sup>はより好ましくは置換メチル基であり、さらには、2置換メチル基もしくは3置換メチル基が好ましく、その置換基としては具体的に、メチル基、フェニル基、シアノ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、クロル原子、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アミノ基、アシルアミノ基、またはスルホンアミド基が好ましく、特に置換もしくは無置換のフェニル基が好ましい。

【0027】R<sup>1</sup>が置換メチル基を表す時、より好ましい具体例としては、t-ブチル基、ジシアノメチル基、ジシアノフェニルメチル基、トリフェニルメチル基（トリチル基）、ジフェニルメチル基、メトキシカルボニルジフェニルメチル基、シアノジフェニルメチル基、メチルチオジフェニルメチル基、シクロプロピルジフェニルメチル基、カルバモイルジフェニルメチル基、カルボニルオキシジフェニルメチル基等が挙げられるが、中でもトリチル基が最も好ましい。

【0028】R<sup>1</sup>が芳香族ヘテロ環基を表す時、より好ましくは、R<sup>1</sup>中の芳香族ヘテロ環がピリジン環、キノリン環、ピリミジン環、トリアジン環、ベンゾチアゾール環、ベンズイミダゾール環、チオフェン環等を表す時である。

【0029】一般式（I）において、R<sup>1</sup>は最も好ましくは置換フェニル基である。

【0030】一般式（I）において、R<sup>2</sup>は水素原子またはブロック基を表すが、ブロック基とは具体的に、脂肪族基（具体的にはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基）、芳香族基（単環もしくは縮合環のアリール基）、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、またはヒドラジノ基を表す。

【0031】R<sup>2</sup>で表されるアルキル基として好ましくは、炭素数1~10の置換もしくは無置換のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、2-カルボキシテトラフルオロエチル基、ピリジルメチル基、ピリジニオメチル基、ジフルオロメトキシメチル基、ジフルオロカルボキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、カルボキシメチル基、ヒドロキシメチル基、メルカプトメチル基、3-メタンスルホンアミドプロピル基、ベンゼンスルホンアミドメチル基、メタンスルホンアミドメチル基、トリフルオロメタンスルホンアミドメチル基、ジメチルアミノメチル基、アセトアミド

メチル基、トリフルオロアセトアミドメチル基、スクシンイミドメチル基、フェニルスルホニルメチル基、*o*-ヒドロキシベンジル基、メトキシメチル基、フェノキシメチル基、4-エチルフェノキシメチル基、フェニルチオメチル基、*t*-ブチル基、ジシアノメチル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、メトキシカルボニルジフェニルメチル基、シアノジフェニルメチル基、メチルチオジフェニルメチル基等が挙げられる。アルケニル基として好ましくは炭素数1~10のアルケニル基であり、例えばビニル基、2-エトキシカルボニルビニル基、2-トリフルオロ-2-メトキシカルボニルビニル基、2, 2-ジシアノビニル基、2-シアノ-2-メトキシカルボニルビニル基、2-シアノ-2-エトキシカルボニルビニル基等が挙げられる。アルキニル基として好ましくは炭素数1~10のアルキニル基であり、例えばエチニル基、2-メトキシカルボニルエチニル基等が挙げられる。アリール基としては単環もしくは縮合環のアリール基が好ましく、ベンゼン環を含むものが特に好ましい。例えば、フェニル基、パーフルオロフェニル基、2-ヒドロキシフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、2-メタンスルホンアミドフェニル基、2-カルバモイルフェニル基、4, 5-ジシアノフェニル基、2-ヒドロキシメチルフェニル基、2, 6-ジクロロ-4-シアノフェニル基、2-クロロ-5-オクチルスルファモイルフェニル基等が挙げられる。

【0032】ヘテロ環基として好ましくは、窒素、酸素、および硫黄原子から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含む5~6員の、飽和もしくは不飽和の、単環もしくは縮合環のヘテロ環基で、例えばモルホリノ基、ペペリジノ基(N-置換)、イミダゾリル基、インダゾリル基(4-ニトロインダゾリル基など)、ピラゾリル基、トリアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、ピリジニオ基(N-メチル-3-ピリジニオ基等)、キノリニオ基、キノリル基、ジチオラニル基等が挙げられる。

【0033】アルコキシ基としては、炭素数1~8のアルコキシ基が好ましく、例えばメトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、ベンジルオキシ基、*t*-ブトキシ基等が挙げられる。アリールオキシ基としては置換もしくは無置換のフェノキシ基が好ましく、アミノ基としては無置換アミノ基、および炭素数1~10のアルキルアミノ基、アリールアミノ基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環アミノ基(4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環アミノ基を含む)が好ましい。アミノ基の例としては、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イルアミノ基、プロピルアミノ基、2-ヒドロキシエチルアミノ基、アニリノ基、*o*-ヒドロキシアニリノ基、5-ベンゾトリアゾリルアミノ基、N-ベンジル-3-ピリジニオアミノ基等が挙げられる。ヒドラジノ基としては置換もしくは無置換のヒドラジノ基、または置換も

しくは無置換のフェニルヒドラジノ基(4-ベンゼンスルホンアミドフェニルヒドラジノ基など)が特に好ましい。

【0034】 $R^2$ で表される基は置換されていても良く、その置換基の例としては、 $R^1$ の置換基として例示したものが当てはまる。 $G^1$ は $-C(=O)-$ 、 $-COCO-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-PO(R^3)-$ ( $R^3$ は $R^2$ と同義の基より選ばれ、 $R^2$ と異なっても良い。)、またはイミノメチレン基を表す。

【0035】 $R^2$ で表される基のうち好ましいものは、 $R^1$ がフェニル基ないしは芳香族ヘテロ環基を表し、かつ $G^1$ が $-C(=O)-$ の場合には、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、またはヘテロ環基であり、更に好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基であり、最も好ましくは水素原子またはアルキル基である。ここで $R^2$ がアルキル基を表す時、その置換基としてはハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヒドロキシ基、アミド基、スルホンアミド基、アミノ基、カルボキシ基、ヘテロ環基が特に好ましい。

【0036】 $R^1$ が置換メチル基を表し、かつ $G^1$ が $-C(=O)-$ の場合には、 $R^2$ は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アミノ基(無置換アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基)であり、更に好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基である。

【0037】 $G^1$ が $-COCO-$ の場合には、 $R^1$ に関わらず、 $R^2$ はアルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基が好ましく、特に置換アミノ基、詳しくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環アミノ基が好ましい。

【0038】また $G^1$ が $-SO_2-$ の場合には、 $R^1$ に関わらず、 $R^2$ はアルキル基、アリール基または置換アミノ基が好ましい。

【0039】一般式(I)において $G^1$ は好ましくは $-C(=O)-$ または $-COCO-$ であり、特に好ましくは $-C(=O)-$ である。

【0040】一般式(I)において $R^2$ は $G^1-R^2$ の部分を残余分子から分裂させ、 $-G^1-R^2$ 部分の原子を含む環式構造を生成させる環化反応を生起するようなものであっても良く、その例としては、例えば特開昭63-29751号等に記載のものが挙げられる。

【0041】一般式(I)において、 $m_1$ は1または0を表すが、 $m_1$ が0の時、 $R^2$ は脂肪族基、芳香族基またはヘテロ環基を表す。 $m_1$ が0の時、 $R^1$ は特に好ましくはフェニル基、炭素数1~3の置換アルキル基、またはアルケニル基であり、これらのうちフェニル基およ

10

20

30

40

50

び炭素数1～3の置換アルキル基については、その好ましい範囲は先に説明したR<sup>1</sup>の好ましい範囲と同じである。R<sup>1</sup>がアルケニル基の時、好ましくはR<sup>1</sup>はビニル基であり、以下の置換基、即ち、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、カルバモイル基等から選ばれる置換基を、1つないしは2つ有するビニル基が特に好ましい。具体的には、2, 2-ジシアノビニル基、2-シアノ-2-メトキシカルボニルビニル基、2-アセチル-2-エトキシカルボニルビニル基等が挙げられる。

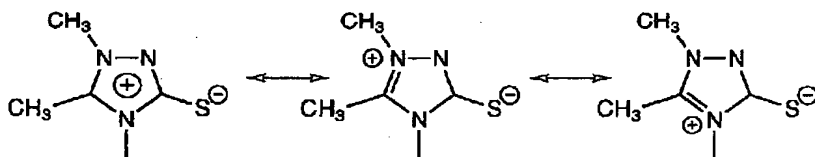
【0042】m1は好ましくは1である。

【0043】一般式(I)において、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>は水素原子、炭素数20以下のアルキルまたはアリールスルホニル基(好ましくはフェニルスルホニル基、またはハメットの置換基定数の和が-0.5以上となるように置換されたフェニルスルホニル基)、炭素数20以下のアシル基(好ましくはベンゾイル基、またはハメットの置換基定数の和が-0.5以上となるように置換されたベンゾイル基)、あるいは直鎖または分岐状または環状の置換および無置換脂肪族アシル基(置換基としては、例えばハロゲン原子、エーテル基、スルホンアミド基、カルボンアミド基、水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基が挙げられる。)である。A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>としては、水素原子が最も好ましい。

【0044】次にR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>のうちの少なくとも一つが有する一般式(II)で表される基について更に詳しく説明する。

【0045】\*はR<sup>1</sup>もしくはR<sup>2</sup>と直接または連結基を介して結合する結合手を表す。一般式(II)で表される基が一般式(I)のR<sup>1</sup>もしくはR<sup>2</sup>に結合手\*で結合する際に介する連結基とは-O-、-S-、-N

(R<sub>N</sub>)-(R<sub>N</sub>は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基またはアリール基を表す。)、-CO-、-C \*



【0049】Xが置換した炭素原子とZとが形成する不飽和ヘテロ環としては、例えばイミダゾリウム類、ピラゾリウム類、オキサゾリウム類、チアゾリウム類、トリアゾリウム類、テトラゾリウム類、チアジアゾリウム類、オキサジアゾリウム類、チアトリアゾリウム類、オキサトリアゾリウム類、ジチアニウム類、ピリダジニウム類、ピリミジニウム類、トリアジニウム類、テトラジニウム類、オキサチアニウム類、チアジニウム類、オキサジニウム類、オキサジアジニウム類、チアジアジニウム類等が挙げられるが、好ましくは5員の不飽和ヘテロ環であり、中でも好ましくはチアジアゾリウム類、オキサジアゾリウム類、トリアゾリウム類である。

\* (=S)-、-SO<sub>2</sub>-、-SO-、-P(O)-、アルキレン基、アリーレン基等の基の単独、またはこれらの基の組み合わせからなる基である。ここで組み合わせからなる基を具体的に示せば、-CON(R<sub>N</sub>)-、-SO<sub>2</sub>N(R<sub>N</sub>)-、-COO-、-N(R<sub>N</sub>)CON(R<sub>N</sub>)-、-N(R<sub>N</sub>)CSN(R<sub>N</sub>)-、-N(R<sub>N</sub>)SO<sub>2</sub>N(R<sub>N</sub>)-、-SO<sub>2</sub>N(R<sub>N</sub>)CO-、-SO<sub>2</sub>N(R<sub>N</sub>)CON(R<sub>N</sub>)-、-N(R<sub>N</sub>)COCON(R<sub>N</sub>)-、-CON(R<sub>N</sub>)CO-、-S-アルキレン基-CONH-、-O-アルキレン基-CONH-、-アリーレン基-O-アルキレン基-CONH-、-アリーレン基-アルキレン基-CONH-、-O-アルキレン基-NHCO-、-N(R<sub>N</sub>)N(R<sub>N</sub>)CONH-、-NHCO-アルキレン基、-NHCO-アリーレン基、-CONH-アリーレン基、-NHCO-アリーレン基-SO<sub>2</sub>NH-、アリーレン基-SO<sub>2</sub>NH-、アリーレン基-アルキレン基-O-CO-、-OCH<sub>2</sub>-、-SCH<sub>2</sub>-、-N(R<sub>N</sub>)CH<sub>2</sub>-、-OSO<sub>2</sub>-、-SSO<sub>2</sub>-等の基が挙げられる。

【0046】一般式(II)において、Zは共役した正電荷を有する5員または6員の不飽和ヘテロ環を形成する非金属原子団を表し、X<sup>-</sup>は-O<sup>-</sup>、-S<sup>-</sup>または-N<sup>-</sup>R<sup>4</sup>(R<sup>4</sup>は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基)を表す。

【0047】X<sup>-</sup>が置換した炭素原子とZとが形成する不飽和ヘテロ環は、共役した正電荷を有する5員もしくは6員の不飽和ヘテロ環である。共役した正電荷を有する不飽和ヘテロ環とは、具体的には例えば5員のヘテロ環を例として挙げると下式に示す共鳴構造式で表されるヘテロ環を意味する。

【0048】

【化5】

【0050】また、X<sup>-</sup>が置換した炭素原子とZとが形成する不飽和ヘテロ環は一般式(I)におけるR<sup>1</sup>が有していても良い置換基で置換されていても良いが、中でもアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロ環基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基が好ましい。また縮合環を有していてもよく、この場合も好ましい。

【0051】X<sup>-</sup>が-N<sup>-</sup>R<sup>4</sup>であるときのR<sup>4</sup>は、置換もしくは無置換のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、イソプロピル基、

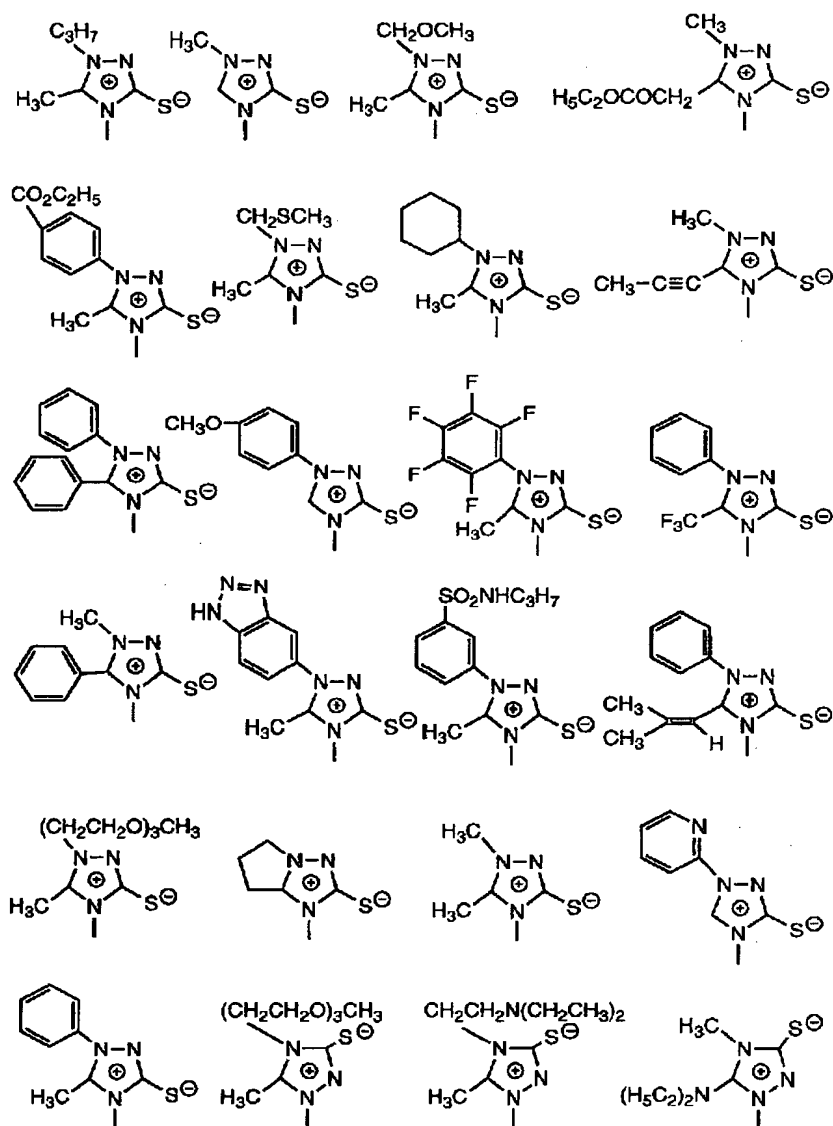
n-オクチル基、カルボキシエチル基、エトキシカルボニルメチル基、ジメチルアミノエチル基など)、置換もしくは無置換のシクロアルキル基(例えばシクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロペンチル基等)、置換もしくは無置換のアルケニル基(例えばプロペニル基、2-メチルプロペニル基等)、置換もしくは無置換のアルキニル基(例えばプロパルギル基、ブチニル基、1-メチルプロパルギル基など)、置換もしくは無置換のアラルキル基(例えばベンジル基、4-メトキシベンジル基など)、置換もしくは無置換のアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基、4-メチルフェニル\*

\*基、3-メトキシフェニル基、4-エトキシカルボニルフェニル基など)、置換もしくは無置換のヘテロ環基(例えばピリジル基、イミダゾリル基、モルホリノ基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、チエニル基など)を表す。X<sup>-</sup>としては-S<sup>-</sup>が最も好ましい。

【0052】一般式(11)で表される基については具体的に以下の構造が挙げられる。但し、本発明は以下の構造に限定されるものではない。

【0053】

【化6】



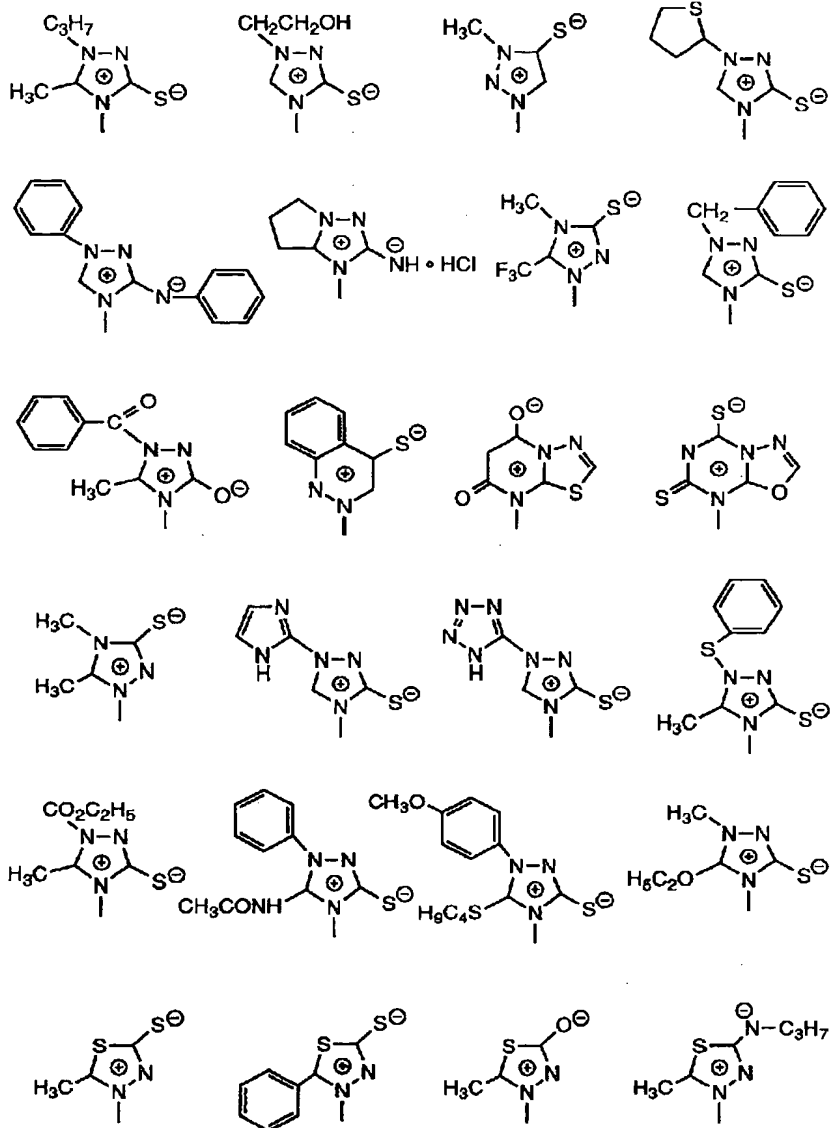
【0054】

【化7】



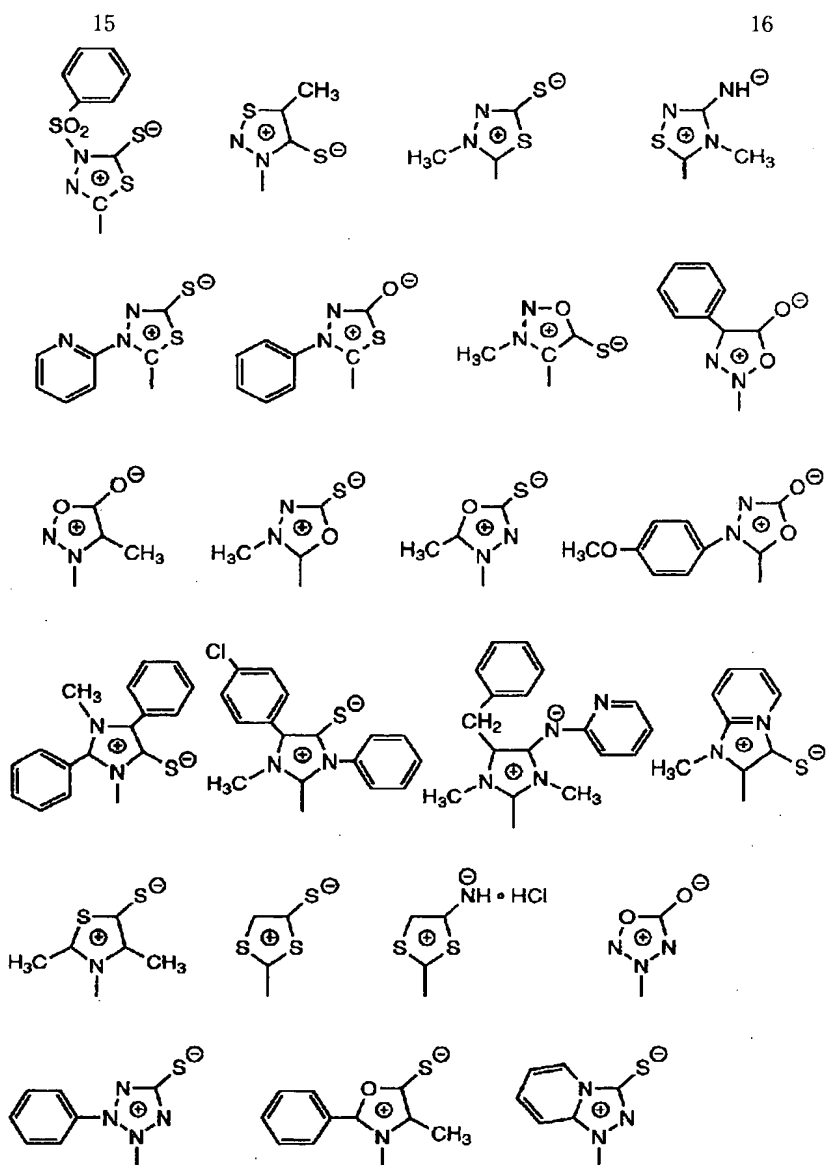
13

14



【0055】

【化8】



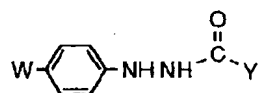
【0056】一般式（I）で表されるヒドラジン誘導体は、置換基としてヒドラジノ基を複数個含んでも良く、この時一般式（I）で表される化合物は、ヒドラジノ基に関しての多量体を表す。

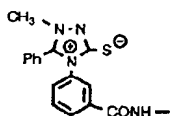
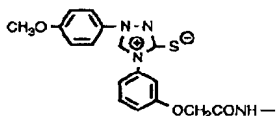
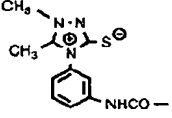
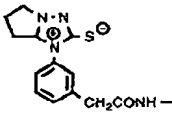
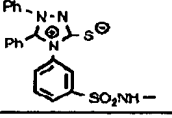
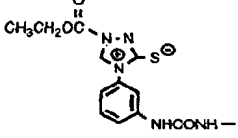
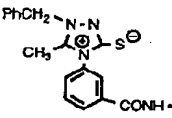
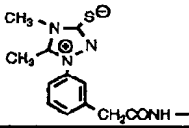
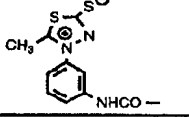
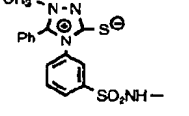
【0057】一般式（I）で表される化合物の具体例を\*

\* 以下に示す。但し、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

【0058】

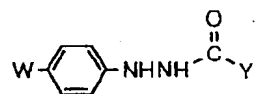
【表 1】


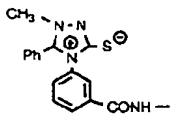
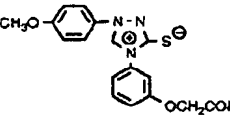
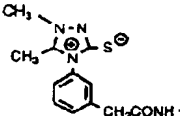
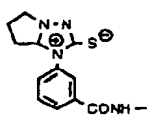
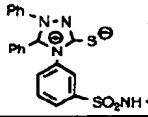
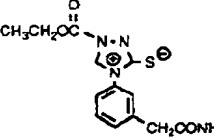
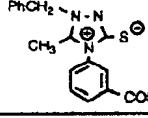
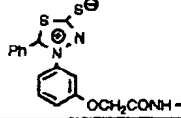
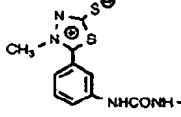


W \ Y	-H	-CF <sub>3</sub>	-CF <sub>2</sub> H	-CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	-CH <sub>2</sub> OH
	1a	1b	1c	1d	1e
	2a	2b	2c	2d	2e
	3a	3b	3c	3d	3e
	4a	4b	4c	4d	4e
	5a	5b	5c	5d	5e
	6a	6b	6c	6d	6e
	7a	7b	7c	7d	7e
	8a	8b	8c	8d	8e
	9a	9b	9c	9d	9e
	10a	10b	10c	10d	10e

【0059】

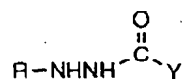
【表 2】



W \ Y	$-\text{CH}_2\text{NHCOCF}_3$	$-\text{CH}_2\text{NH}\text{SO}_2\text{CF}_3$	$-\text{CH}_2\text{OPh}$		$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}$
	11a	11b	11c	11d	11e
	12a	12b	12c	12d	12e
	13a	13b	13c	13d	13e
	14a	14b	14c	14d	14e
	15a	15b	15c	15d	15e
	16a	16b	16c	16d	16e
	17a	17b	17c	17d	17e
	18a	18b	18c	18d	18e
	19a	19b	19c	19d	19e

【0060】

【表3】

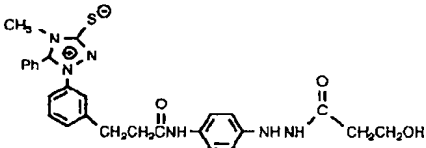
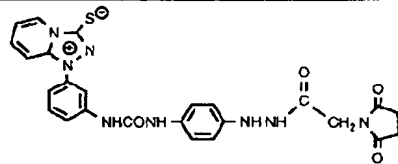
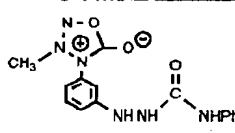
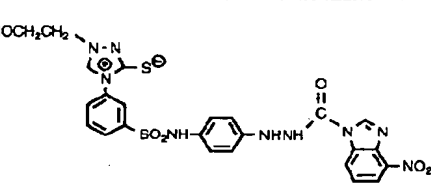
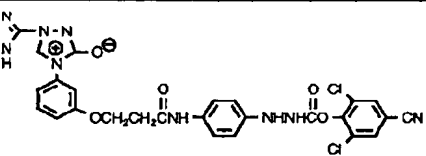
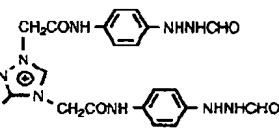
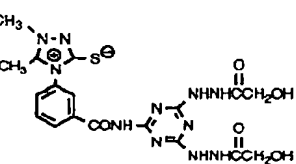
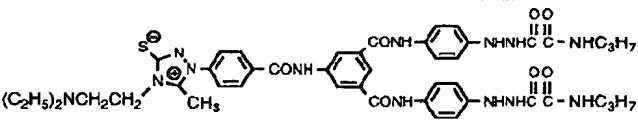


R \ Y	-H	-CH <sub>2</sub> OH	-CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	-OPh	-CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	20a	20b	20c	20d	20e
	21a	21b	21c	21d	21e
	22a	22b	22c	22d	22e
	23a	23b	23c	23d	23e
	24a	24b	24c	24d	24e
	25a	25b	25c	25d	25e
	26a	26b	26c	26d	26e
	27a	27b	27c	27d	27e
	28a	28b	28c	28d	28e

	29		38
	30		39
	31		40
	32		41
	33		42
	34		43
	35		44
	36		45
	37		46

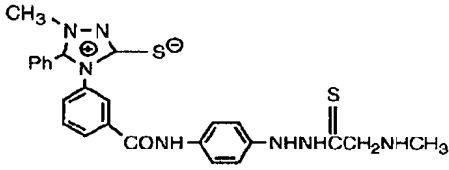
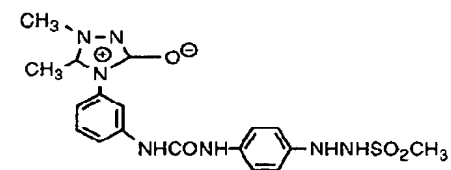
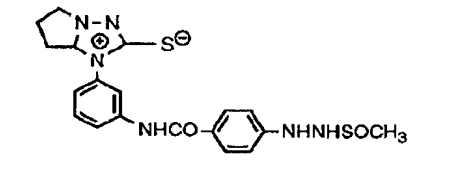
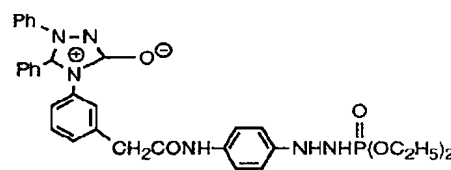
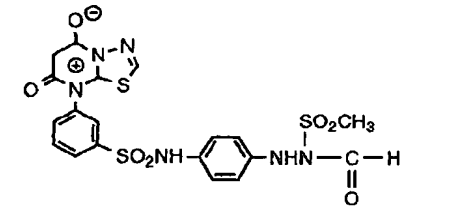
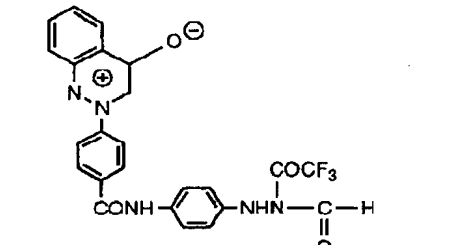
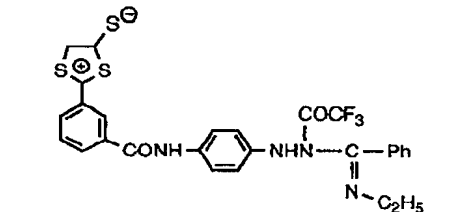
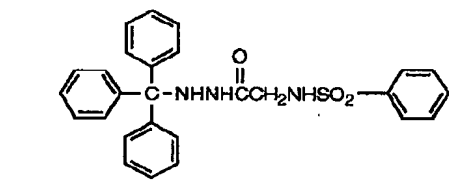
25

26

	47
	48
	49
	50
	51
	52
	53
	54

【 0 0 6 3 】

【 表 6 】

	55		56
	57		58
	59		60
		61	
		62	

【0064】本発明の一般式（I）で表される化合物は、公知の種々の方法により合成することができる。個々の化合物によってその合成法は最適なものが選ばれるため、特に一般的となりうる合成法を挙げることはできないが、その中でも有用な合成ルートの例を幾つか以下に示す。

\*

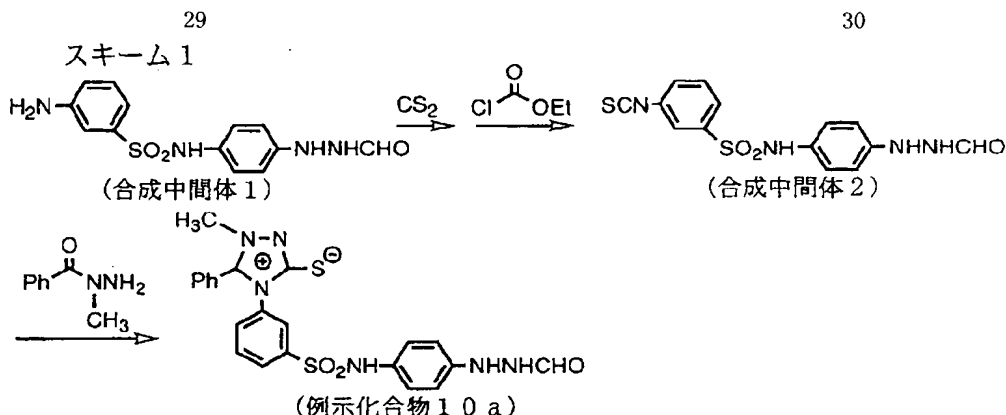
\* 【0065】（合成例）

（例示化合物 10a の合成）例示化合物 10a はスキーム 1 に従って合成した。

【0066】

【化 9】





【0067】(合成中間体1の合成) N-(4-アミノフェニル)-N'-ホルミルヒドラジンと3-ニトロベンゼンスルホンクロリドとを反応させた後、得られたN-(3-ニトロベンゼンスルホンアミドフェニル)-N'-ホルミルヒドラジンを鉄還元することにより、合成中間体1を調製した。

【0068】(合成中間体2の合成) 中間体1 18.4 gのアセトニトリル100 ml溶液にトリエチルアミン8.4 mlを加えた後、二硫化炭素5.4 mlを滴下し、50℃にて5時間かくはんした。反応溶液を10℃以下に冷却してクロギ酸エチル5.7 mlを加え、室温で2時間かくはんした。希塩酸および酢酸エチルを加えて生成物を抽出し、乾燥、濃縮後、カラムクロマトグラフィーにより、合成中間体2 2.3 gを得た。

【0069】(例示化合物10aの合成) 中間体2 1.9 gのアセトニトリル10 ml溶液に窒素雰囲気下N-ベンゾイル-Nメチルヒドラジン1 gを加え、室温で2時間かくはんした。溶媒を留去した後、メタノール10 ml、トリエチルアミン0.1 mlを加え、窒素雰囲気下50℃に加熱しながらナトリウムメトキシド(2\*

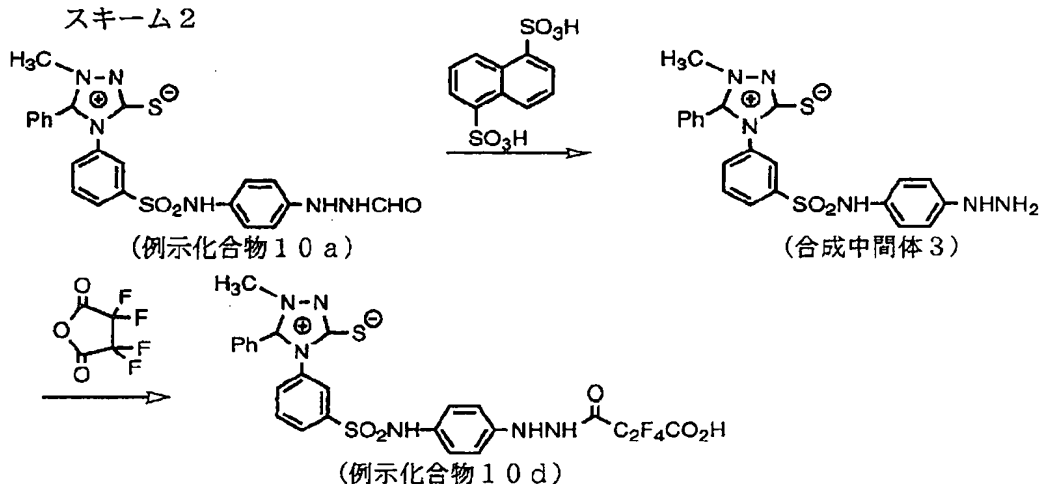
\* 8%メタノール溶液) 0.1 gを滴下した。そのまま2時間かくはんした後、濃塩酸0.1 mlを加え、次いで飽和塩化ナトリウム水溶液、酢酸エチルを加えて生成物を抽出し、乾燥、濃縮後カラムクロマトグラフィーにより例示化合物10a 1.1 gを得た。

【0070】(例示化合物10bの合成) 例示化合物10aの合成において、N-(4-アミノフェニル)-N'-ホルミルヒドラジンの代わりにN-(4-アミノフェニル)-N'-トリフルオロアセチルヒドラジンを用いる以外は全く同様にして例示化合物10bを合成した。

【0071】(例示化合物10eの合成) 例示化合物10aの合成において、N-(4-アミノフェニル)-N'-ホルミルヒドラジンの代わりにN-(4-アミノフェニル)-N'-ヒドロキシアセチルヒドラジンを用いる以外は全く同様にして例示化合物10eを合成した。

【0072】(例示化合物10dの合成) 例示化合物10dはスキーム2に従って合成した。

【0073】  
【化10】



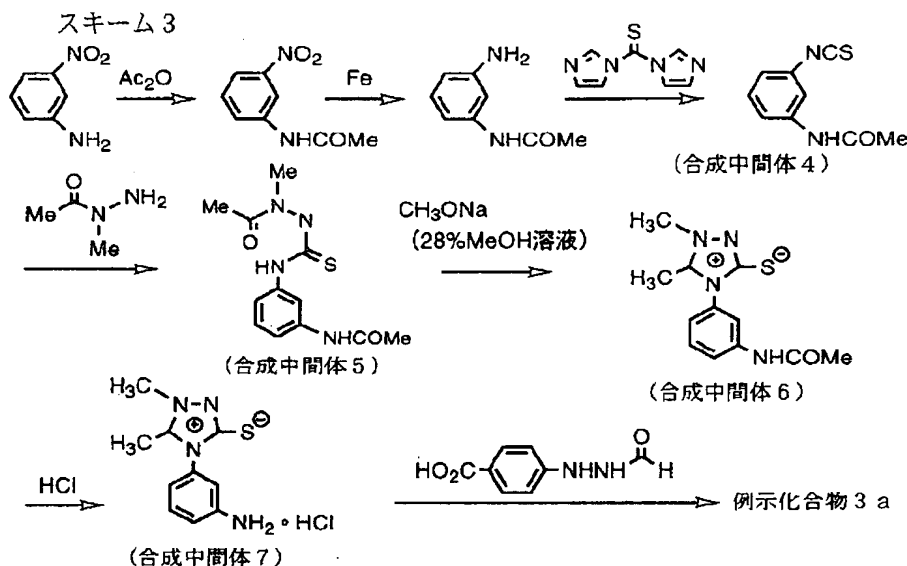
【0074】(合成中間体3の合成) 例示化合物10a 7.5 gおよび1,5-ナフタレンジスルホン酸3 gのメタノール懸濁液300 mlを窒素雰囲気下加熱し、50℃にて3時間かくはんした。酢酸エチルおよび炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて生成物を抽出し、乾燥、

濃縮することで中間体3 4.2 gを得た。

【0075】(例示化合物10dの合成) 中間体3 4.2 gをジメチルイミダゾリジノンとアセトニトリルの混合溶液(100 ml)とし、氷冷下テトラフルオロコハク酸無水物1.3 mlのアセトニトリル溶液20 ml

1を滴下した。通常の後処理操作を行った後、カラムクロマトグラフィーによって精製し、例示化合物10d 3.8gを得た。

【0076】(例示化合物3aの合成) 例示化合物3a\*



【0078】(合成中間体4の合成) 3-アミノニトロベンゼンに無水酢酸を反応させ、次いで鉄還元して得られた3-アミノアセトアニリド16.5gのメタノール100ml溶液に対して、室温でチオカルボニルジイミダゾール20gを加え、1時間かくはんした。析出する固体をろ別することで合成中間体4 15.1gを得た。

【0079】(合成中間体5の合成) 合成中間体4 8gのアセトニトリル50ml溶液に対して、室温でN-アセチル-N-メチルヒドラジン3.5gのアセトニトリル10ml溶液を滴下した。1時間かくはんした後、析出固体をろ別し、ろ液を濃縮することで合成中間体5 11gを得た。

【0080】(合成中間体6の合成) 合成中間体5 10gのメタノール50ml溶液にナトリウムメトキシド(28%メタノール溶液)を1ml加え、50℃で2時間かくはんした。生じた沈殿をろ別し、ろ液を濃縮することで合成中間体6 7.5gを得た。

【0081】(合成中間体7の合成) 合成中間体6 5gに水70mlと塩酸70mlを加えて90℃で2時間加熱かくはんした。溶媒を留去した後、メタノール、酢酸エチル混合溶媒より再結晶することで合成中間体7 4gを得た。

【0082】(例示化合物3aの合成) 合成中間体7 3.5gとN-(4-カルボキシフェニル)-N'-ホルミルヒドラジン 2.5gのアセトニトリル30ml溶液に、ジシクロヘキシルカルボジイミド2.8gを加え、2時間かくはんした。不溶分をろ別後、希塩酸および酢酸エチルを加えて生成物を抽出し、乾燥、濃縮

\*はスキーム3に従って合成した。

【0077】

【化11】

後、カラムクロマトグラフィーにより、例示化合物3a 2.6gを得た。

【0083】(例示化合物3bの合成) 例示化合物3aの合成において、N-(4-カルボキシフェニル)-N'-ホルミルヒドラジンの代わりにN-(4-カルボキシフェニル)-N'-トリフルオロアセチルヒドラジンを用いる以外は全く同様にして例示化合物3bを合成した。

【0084】(例示化合物3eの合成) 例示化合物3aの合成において、N-(4-カルボキシフェニル)-N'-ホルミルヒドラジンの代わりにN-(4-カルボキシフェニル)-N'-ヒドロキシアセチルヒドラジンを用いる以外は全く同様にして例示化合物3eを合成した。

【0085】本発明に用いられるヒドラジン誘導体は、1種のみ用いても、2種以上を併用しても良い。また上記のもの他に下記のヒドラジン誘導体も好ましく用いられる。(場合によっては組み合わせて用いることもできる。) 本発明に用いられるヒドラジン誘導体はまた、下記の特許に記載された種々の方法により合成することができる。

【0086】特公平6-77138号に記載の(化1)で表される化合物で、具体的には同公報3頁、4頁に記載の化合物。特公平6-93082号に記載の一般式(I)で表される化合物で、具体的には同公報8頁~18頁に記載の1~38の化合物。特開平6-230497号に記載の一般式(4)、一般式(5)および一般式(6)で表される化合物で、具体的には同公報25頁、26頁に記載の化合物4-1~化合物4-10、28頁

～36頁に記載の化合物5-1～5-42、および39頁、40頁に記載の化合物6-1～6-7。特開平6-289520号に記載の一般式(1)および一般式

(2)で表される化合物で、具体的には同公報5頁～7頁に記載の化合物1-1～1-17および2-1。特開平6-313936号に記載の(化2)および(化3)で表される化合物で、具体的には同公報6頁～19頁に記載の化合物。特開平6-313951に記載の(化1)で表される化合物で、具体的には同公報3頁～5頁に記載の化合物。特開平7-5610号に記載の一般式

(I)で表される化合物で、具体的には同公報5頁～10頁に記載の化合物I-1～I-38。特開平7-77783号に記載の一般式(I1)で表される化合物で、具体的には同公報10頁～27頁に記載の化合物II-1～II-102。特開平7-104426号に記載の一般式(H)および一般式(Ha)で表される化合物で、具体的には同公報8頁～15頁に記載の化合物H-1～H-44。EP-713131A号に記載の、ヒドラジン基の近傍にアニオン性基またはヒドラジンの水素原子と分子内水素結合を形成するノニオン性基を有することを特徴とする化合物で、特に一般式(A)、一般式(B)、一般式(C)、一般式(D)、一般式(E)、一般式(F)で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物N-1～N-30。EP-713131A号に記載の一般式(1)で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物D-1～D-55。

【0087】更に1991年3月22日発行の「公知技術(1～207頁)」(アズテック社刊)の25頁から34頁に記載の種々のヒドラジン誘導体。特開昭62-86354号(6頁、7頁)の化合物D-2およびD-39。

【0088】本発明のヒドラジン系造核剤は、水または適当な有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブ等に溶解して用いることができる。

【0089】また、既に良く知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテート或いはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノン等の補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。或いは固体分散法として知られている方法によって、ヒドラジン誘導体の粉末を水などの適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、或いは超音波によって分散し用いることができる。

【0090】本発明のヒドラジン造核剤は、支持体に対して画像形成層側の層、すなわち画像形成層或いは他のどの層に添加しても良いが、画像形成層或いはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

【0091】本発明の造核剤は、銀1モルに対し $1 \times 10^{-6}$ ～1モルが好ましく、 $1 \times 10^{-5}$ ～ $5 \times 10^{-1}$ モルがより好ましく、 $2 \times 10^{-5}$ ～ $2 \times 10^{-1}$ モルが最も好ましい。

【0092】本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒(感光性ハロゲン化銀の潜像など)および還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10～30、好ましくは15～28の)長鎖脂肪酸カルボン酸の銀塩が好ましい。配位子が4.0～10.0の範囲の錯安定定数を有する有機または無機銀塩の錯体も好ましい。銀供給物質は、好ましくは画像形成層の約5～70重量%を構成することができる。好ましい有機銀塩はカルボキシル基を有する有機化合物の銀塩を含む。これらの例は、脂肪族カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩を含むがこれらに限定されることはない。脂肪族カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀および樟脳酸銀、これらの混合物などを含む。

【0093】メルカプト基またはチオン基を含む化合物の銀塩およびこれらの誘導体を使用することもできる。これらの化合物の好ましい例としては、3-メルカプト-4-フェニル-1,2,4-トリアゾールの銀塩、2-メルカプトベンズイミダゾールの銀塩、2-メルカプト-5-アミノチアジゾールの銀塩、2-(エチルグリコールアミド)ベンゾチアゾールの銀塩、S-アルキルチオグリコール酸(ここでアルキル基の炭素数は12～22である)の銀塩などのチオグリコール酸の銀塩、ジチオ酢酸の銀塩などのジチオカルボン酸の銀塩、チオアミドの銀塩、5-カルボキシル-1-メチル-2-フェニル-4-チオピリジンの銀塩、メルカプトトリアジンの銀塩、2-メルカプトベンズオキサゾールの銀塩、米国特許第4,123,274号に記載の銀塩、例えば3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-チアゾールの銀塩などの1,2,4-メルカプトチアゾール誘導体の銀塩、米国特許第3,301,678号に記載の3-(3-カルボキシエチル)-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオンの銀塩などのチオン化合物の銀塩を含む。さらに、イミノ基を含む化合物も使用することができる。これらの化合物の好ましい例としては、ベンゾトリアゾールの銀塩およびそれらの誘導体、例えばメチルベンゾトリアゾール銀などのベンゾトリアゾールの銀塩、5-クロロベンゾトリアゾール銀などのハロゲン置換ベンゾトリアゾールの銀塩、米国特許第4,220,709号に記載のような1,2,4-トリアゾールまたは1-H-テトラゾールの銀塩、イミダゾールおよびイミダゾール誘導体の銀塩などを含む。例えば、米国特許第4,761,36

1号および同第4, 775, 613号に記載のような種々の銀アセチリド化合物をも使用することもできる。

【0094】本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はないが、短軸と長軸を有する針状結晶が好ましい。本発明においては短軸 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.20\mu\text{m}$ 以下、長軸 $0.10\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下が好ましく、短軸 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.15\mu\text{m}$ 以下、長軸 $0.10\mu\text{m}$ 以上 $4.0\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の百分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対するいする自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【0095】本発明に用いることのできる有機銀塩は、好ましくは脱塩をすることができる。脱塩を行う方法としては特に制限はなく公知の方法を用いることができるが、遠心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法を好ましく用いることができる。

【0096】本発明に用いることのできる有機銀塩は、粒子サイズの小さい、凝集のない微粒子を得る目的で、分散剤を使用した固体微粒子分散物として用いてもよい。有機銀塩を固体微粒子分散化する方法は、分散剤の存在下で公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル)を用い、機械的に分散することができる。

【0097】有機銀塩を分散剤を使用して固体微粒子化する際には、例えば、ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸共重合体、などの合成アニオンポリマー、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポリマー、アルギン酸、ペクチン酸などのアニオン性ポリマー、特開昭52-92716号、W088/04794号などに記載のアニオン性界面活性剤、特願平7-350753号に記載の化合物、あるいは公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤や、その他ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の公知のポリマー、或いはゼラチ

ン等の自然界に存在する高分子化合物を適宜選択して用いることができる。

【0098】分散剤は、分散前に有機銀塩の粉末またはウェットケーキ状態の有機銀塩と混合し、スラリーとして分散機に送り込むのは一般的な方法であるが、予め有機銀塩と混ぜ合わせた状態で熱処理や溶媒による処理を施して有機銀塩粉末またはウェットケーキとしても良い。分散前後または分散中に適当なpH調整剤によりpHコントロールしても良い。

【0099】機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させても良い。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機溶媒を使用しても良く、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

【0100】調製された分散物は、保存時の微粒子の沈降を抑える目的で攪拌しながら保存したり、親水性コロイドにより粘性の高い状態(例えば、ゼラチンを使用しゼリー状にした状態)で保存したりすることもできる。また、保存時の雑菌などの繁殖を防止する目的で防腐剤を添加することもできる。

【0101】本発明の有機銀塩は所望の量で使用できるが、熱現像記録材料 $1\text{m}^2$ 当たりの量で示して、銀量として $0.1\sim 5\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、さらに好ましくは $1\sim 3\text{g}/\text{m}^2$ である。

【0102】本発明の熱現像記録材料を光熱記録材料として用いる場合には、さらに感光性ハロゲン化銀を用いることができる。この場合、感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができる。本発明で用いることのできる具体的な方法としては、調製された有機銀塩中にハロゲン含有化合物を添加することにより有機銀塩の銀の一部を感光性ハロゲン化銀に変換する方法、ゼラチンあるいは他のポリマー溶液の中に銀供給化合物およびハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀粒子を調製し有機銀塩と混合する方法を用いることができる。本発明において好ましくは後者の方法を用いることができる。感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には $0.20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.16\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.02\mu\text{m}$ 以上 $0.14\mu\text{m}$ 以下がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合にはハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。その他正常晶でない場合、例えば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。

【0103】ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、

八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子、平板状粒子が好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は好ましくは100:1~2:1、より好ましくは50:1~3:1がよい。更に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い{100}面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数{100}面の比率は増感色素の吸着における{111}面と{100}面との吸着依存性を利用したT. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985年)に記載の方法により求めることができる。感光性ハロゲン化銀のハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀、ヨウ化銀のいずれであっても良い。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよいが、好ましい例として粒子内部のヨウ化銀含有率の高いヨウ臭化銀粒子を使用することができる。また、好ましくはコア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を用いることができる。構造としては好ましくは2~5重構造、より好ましくは2~4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。

【0104】本発明に使用できる感光性ハロゲン化銀粒子は、ロジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウム、コバルト、水銀または鉄から選ばれる金属の錯体を少なくとも一種含有することが好ましい。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を二種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し1nモルから10mモルの範囲が好ましく、10nモルから100 $\mu$ モルの範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平7-225449号等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。コバルト、鉄の化合物については六シアノ金属錯体を好ましく用いることができる。具体例としては、フェリシアン酸イオン、フェロシアン酸イオン、ヘキサシアノコバルト酸イオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ハロゲン化銀中の金属錯体は均一に含有させても、コア部に高濃度に含有させてもよく、あるいはシェル部に高濃度に含有させてもよく特に制限はない。

【0105】感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが本発明においては脱塩しなくてもよい。

【0106】本発明に使用できる感光性ハロゲン化銀粒子は化学増感されていることが好ましい。好ましい化学増感法としては当業界でよく知られているように硫黄増

感法、セレン増感法、テルル増感法を用いることができる。また金化合物や白金、パラジウム、イリジウム化合物等の貴金属増感法や還元増感法を用いることができる。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物を用いることができるが、特開平7-128768号等に記載の化合物を使用することができる。テルル増感剤としては例えばジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)ジテルリド類、ビス(カルバモイル)ジテルリド類、P=Te結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、Te-オルガニルテルロカルボン酸エステル類、ジ(ポリ)テルリド類、テルリド類、テルロール類、テルロアセタール類、テルロスルホナート類、P-Te結合を有する化合物、含Teヘテロ環類、テルロカルボニル化合物、無機テルル化合物、コロイド状テルルなどを用いることができる。貴金属増感法に好ましく用いられる化合物としては例えば塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイド、あるいは米国特許2,448,060号、英国特許618,061号などに記載されている化合物を好ましく用いることができる。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素の他に例えば、塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。また、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することができる。

【0107】本発明で感光性ハロゲン化銀を使用する場合、感光性ハロゲン化銀の使用量としては有機銀塩1モルに対して感光性ハロゲン化銀0.01モル以上0.5モル以下が好ましく、0.02モル以上0.3モル以下がより好ましく、0.03モル以上0.25モル以下が特に好ましい。別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法および混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

【0108】本発明で使用するハロゲン化銀調製法としては、有機銀塩の一部の銀を有機または無機のハロゲン化合物でハロゲン化するいわゆるハライデーション法も好ましく用いられる。ここで用いる有機ハロゲン化合物としては有機銀塩と反応しハロゲン化銀を生成する化合物で有ればいかなる物でもよいが、N-ハロゲノイミド(N-ブロモスクシンイミドなど)、ハロゲン化4級窒素化合物

10

20

30

40

50

(臭化テトラブチルアンモニウムなど)、ハロゲン化4級窒素塩とハロゲン分子の会合体(過臭化臭化ピリジニウム)などが挙げられる。無機ハロゲン化合物としては有機銀塩と反応しハロゲン化銀を生成する化合物で有ればいかなる物でもよいが、ハロゲン化アルカリ金属またはアンモニウム(塩化ナトリウム、臭化リチウム、沃化カリウム、臭化アンモニウムなど)、ハロゲン化アルカリ土類金属(臭化カルシウム、塩化マグネシウムなど)、ハロゲン化遷移金属(塩化第2鉄、臭化第2銅など)、ハロゲン配位子を有する金属錯体(臭化イリジウム酸ナトリウム、塩化ロジウム酸アンモニウムなど)、ハロゲン分子(臭素、塩素、沃素)などがある。また、所望の有機無機ハロゲン化物を併用しても良い。

【0109】本発明でハライドーションする際のハロゲン化合物の添加量としては有機銀塩1モル当たりハロゲン原子として1mモル～500mモルが好ましく、10mモル～250mモルがさらに好ましい。

【0110】本発明の熱現像記録材料には有機銀塩のための還元剤を含むことが好ましい。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質であってよい。フェニドン、ヒドロキノンおよびカタコールなどの従来の写真現像剤は有用であるが、ヒンダードフェノール還元剤が好ましい。還元剤は、画像形成層を有する面の銀1モルに対して5～50% (モル) 含まれることが好ましく、10～40% (モル) で含まれることがさらに好ましい。還元剤の添加層は画像形成層を有する面のいかなる層でも良い。画像形成層以外の層に添加する場合は銀1モルに対して10～50% (モル) と多めに使用することが好ましい。また、還元剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってよい。

【0111】有機銀塩を利用した熱現像記録材料においては広範囲の還元剤が特開昭46-6074号、同47-1238号、同47-33621号、同49-46427号、同49-115540号、同50-14334号、同50-36110号、同50-147711号、同51-32632号、同51-1023721号、同51-32324号、同51-51933号、同52-84727号、同55-108654号、同56-146133号、同57-82828号、同57-82829号、特開平6-3793号、米国特許3,667,958号、同3,679,426号、同3,751,252号、同3,751,255号、同3,761,270号、同3,782,949号、同3,839,048号、同3,928,686号、同5,464,738号、独国特許2321328号、欧州特許692732号などに開示されている。例えば、フェニルアミドオキシム、2-チエニルアミドオキシムおよびp-フェノキシフェニルアミドオキシムなどのアミドオキシム；例えば4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシベンズアルデヒドアジンなどのアジン；2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオニル-β-フェニルヒドラジンとアスコルビン酸との組合せのような脂肪族カルボン酸アリールヒドラジドとアスコルビン酸との組合せ；ポリヒドロキシベンゼンと、ヒドロキシルアミン、レダクトンおよび/ま

たはヒドラジンの組合せ(例えばヒドロキノンと、ビス(エトキシエチル)ヒドロキシルアミン、ピペリジノヘキソースレダクトンまたはホルミル-4-メチルフェニルヒドラジンの組合せなど)；フェニルヒドロキサム酸、p-ヒドロキシフェニルヒドロキサム酸およびβ-アリニンヒドロキサム酸などのヒドロキサム酸；アジンとスルホンアミドフェノールとの組合せ(例えば、フェノチアジンと2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールなど)；エチル-α-シアノ-2-メチルフェニルアセテート、エチル-α-シアノフェニルアセテートなどのα-シアノフェニル酢酸誘導体；2,2-ジヒドロキシ-1,1-ビナフチル、6,6-ジプロモ-2,2-ジヒドロキシ-1,1-ビナフチルおよびビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタンに例示されるようなビス-β-ナフトール；ビス-β-ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体(例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは2,4-ジヒドロキシアセトフェノンなど)の組合せ；3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンなどの、5-ピラゾロン；ジメチルアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロアミノヘキソースレダクトンおよびアンヒドロジヒドロピペリドンヘキソースレダクトンに例示されるようなレダクトン；2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールおよびp-ベンゼンスルホンアミドフェノールなどのスルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニルインダン-1,3-ジオンなど；2,2-ジメチル-7-テブチル-6-ヒドロキシクロマンなどのクロマン；2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジンなどの1,4-ジヒドロピリジン；ビスフェノール(例えば、ビス(2-ヒドロキシ-3-テブチル-5-メチルフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4,4-エチリデン-ビス(2-テブチル-6-メチルフェノール)、1,1'-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5'-トリメチルヘキサンおよび2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなど)；アスコルビン酸誘導体(例えば、パルミチン酸1-アスコルビル、ステアリン酸アスコルビルなど)；ならびにベンジルおよびピアセチルなどのアルデヒドおよびケトン；3-ピラゾリドンおよびある種のインダン-1,3-ジオン；クロマノール(トコフェロールなど)などがある。特に好ましい還元剤としては、ビスフェノール、クロマノールである。

【0112】本発明の還元剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0113】画像を向上させる「色調剤」として知られる添加剤を含むと光学濃度が高くなることがある。また、色調剤は黒色銀画像を形成させるうえでも有利にすることがある。色調剤は画像形成層を有する面に銀1モ

ル当たりの0.1~50% (モル) の量含まれることが好ましく、0.5~20% (モル) 含まれることがさらに好ましい。また、色調剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。

【0114】有機銀塩を利用した熱現像記録材料においては広範囲の色調剤が特開昭46-6077号、同47-10282号、同49-5019号、同49-5020号、同49-91215号、同49-91215号、同50-2524号、同50-32927号、同50-67132号、同50-67641号、同50-114217号、同51-3223号、同51-27923号、同52-14788号、同52-99813号、同53-1020号、同53-76020号、同54-156524号、同54-156525号、同61-183642号、特開平4-56848号、特公昭49-10727号、同54-20333号、米国特許3,080,254号、同3,446,648号、同3,782,941号、同4,123,282号、同4,510,236号、英国特許1380795号、ベルギー特許841910号などに開示されている。色調剤の例は、フタルイミドおよびN-ヒドロキシフタルイミド；スクシンイミド、ピラゾリン-5-オン、ならびにキナゾリノン、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリンおよび2,4-チアゾリジンジオンのような環状イミド；ナフタルイミド(例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド)；コバルト錯体(例えば、コバルトヘキサミントリフルオロアセテート)；3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジメルカプトピリミジン、3-メルカプト-4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾールおよび2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールに例示されるメルカプタン；N-(アミノメチル)アリアルジカルボキシイミド、(例えば、(N,N-ジメチルアミノメチル)フタルイミドおよびN,N-(ジメチルアミノメチル)-ナフタレン-2,3-ジカルボキシイミド)；ならびにブロック化ピラゾール、イソチウロニウム誘導体およびある種の光退色剤(例えば、N,N'-ヘキサメチレンビス(1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール)、1,8-(3,6-ジアザオクタン)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)および2-トリブロメチルスルホニル)-(ベンゾチアゾール))；ならびに3-エチル-5[(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-1-メチルエチリデン]-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン；フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体；フタラジンとフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；キナゾリンジオン、ベンズオキサジンまたはナフトオキサジン誘導体；色調

調節剤としてだけでなくその場でハロゲン化銀生成のためのハライドイオンの源としても機能するロジウム錯体、例えばヘキサクロロロジウム(III)酸アンモニウム、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよびヘキサクロロロジウム(III)酸カリウムなど；無機過酸化物および過硫酸塩、例えば、過酸化二硫化アンモニウムおよび過酸化水素；1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン、8-メチル-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンおよび6-ニトロ-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンなどのベンズオキサジン-2,4-ジオン；ピリミジンおよび不斉-トリアジン(例えば、2,4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなど)、アザウラシル、およびテトラアザペンタレン誘導体(例えば、3,6-ジメルカプト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン、および1,4-ジ(o-クロロフェニル)-3,6-ジメルカプト-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン)などがある。

【0115】本発明の色調剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0116】本発明における画像形成層のバインダーとしては、よく知られている天然または合成樹脂、例えば、ゼラチン、ポリビニルアセタール、ポリビニルクロリド、ポリビニルアセテート、セルロースアセテート、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネートなどから任意のものを選択することができる。当然ながら、コポリマーおよびターポリマーも含まれる。好ましいポリマーは、ポリビニルブチラール、ブチルエチルセルロース、メタクリレートコポリマー、無水マレイン酸エステルコポリマー、ポリスチレンおよびブタジエン-スチレンコポリマーである。必要に応じて、これらのポリマーを2種またはそれ以上組合せて使用することができる。そのようなポリマーは、成分をその中に保持するのに十分な量で使用される。すなわち、バインダーとして機能するのに効果的な範囲で使用される。効果的な範囲は、当業者が適切に決定することができる。少なくとも有機銀塩を保持する場合の目安として、バインダー対有機銀塩の割合は、15:1~1:2、特に8:1~1:1の範囲が好ましい。

【0117】また、本発明の画像形成層のうち少なくとも1層は以下に述べるポリマーラテックスを全バインダーの50wt%以上含有する画像形成層であっても良い。(以降この画像形成層を「本発明の画像形成層」、バインダーに用いるポリマーラテックスを「本発明のポリマーラテックス」と表す。)ただしここで言う「ポリマーラテックス」とは水不溶性疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化

重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したものなどいずれでもよい。なお本発明のポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン(奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行(1978))」、

「合成ラテックスの応用(杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行(1993))」、「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」などに記載されている。分散粒子の平均粒径は1~5000nm、より好ましくは5~1000nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【0118】本発明のポリマーラテックスとしては通常の均一構造のポリマーラテックス以外、いわゆるコア/シェル型のラテックスでもよい。この場合コアとシェルはガラス転移温度を変えると好ましい場合がある。

【0119】本発明のポリマーラテックスの最低造膜温度(MFT)は-30℃~90℃、より好ましくは0℃~70℃程度が好ましい。最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。造膜助剤は可塑剤ともよばれポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物(通常有機溶剤)で、例えば前述の「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」に記載されている。

【0120】本発明のポリマーラテックスに用いられるポリマー種としてはアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはこれらの共重合体などがある。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでも、また架橋されたポリマーでも良い。またポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでも良いし、2種以上のモノマーが重合したコポリマーでも良い。コポリマーの場合はランダムコポリマーでもブロックコポリマーでも良い。ポリマーの分子量は数平均分子量で5000~1000000、好ましくは10000~100000程度が好ましい。分子量が小さすぎるものは画像形成層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは製膜性が悪く好ましくない。

【0121】本発明に用いられるポリマーラテックスのポリマーは25℃60%RHでの平衡含水率が2wt%以下、より好ましくは1wt%以下のものであることが好ましい。平衡含水率の下限に特に制限はないが、0.01wt%が好ましく、より好ましくは0.03wt%である。平衡含水率の定義と測定法については、例えば「高分子工学講座14、高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)」などを参考にすることができる。

【0122】本発明の熱現像画像記録材料の画像形成層のバインダーとして用いられるポリマーラテックスの具

体例としては以下のようなものがある。メチルメタクリレート/エチルアクリレート/メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート/2エチルヘキシルアクリレート/スチレン/アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン/ブタジエン/アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン/ブタジエン/ジビニルベンゼン/メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート/塩化ビニル/アクリル酸コポリマーのラテックス、塩化ビニリデン/エチルアクリレート/アクリロニトリル/メタクリル酸コポリマーのラテックスなど。また、このようなポリマーは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。例えばアクリル樹脂の例として、セビアンA-4635、46583、4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811、814、821、820、857(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリエステル樹脂としては、FINETEX ES650、611、675、850(以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size、WMS(以上イーストマンケミカル製)など、ポリウレタン樹脂としてはHYDRAN AP10、20、30、40(以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム系樹脂としてはLACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C(以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416、410、438C、2507、(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニル樹脂としてはG351、G576(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニリデン樹脂としてはL502、L513(以上旭化成工業(株)製)など、オレフィン樹脂としてはケミバールS120、SA100(以上三井石油化学(株)製)などを挙げることができる。これらのポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドして用いても良い。

【0123】本発明の画像形成層は全バインダーの50wt%以上として上記ポリマーラテックスが好ましく用いられるが、70wt%以上として上記ポリマーラテックスが用いられることがより好ましい。

【0124】本発明の画像形成層には必要に応じて全バインダーの50wt%以下の範囲でゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加しても良い。これらの親水性ポリマーの添加量は画像形成層の全バインダーの30wt%以下が好ましい。

【0125】本発明の画像形成層は水系の塗布液を塗布後乾燥して調製することができる。ただし、ここで言う「水系」とは塗布液の溶媒(分散媒)の30wt%以上が水であることをいう。塗布液の水以外の成分はメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなどの水混和性の有機溶媒を用いることができる。具体的な溶媒組成の例としては水のほか以下のようなものがある。水/メタノール=90/10、水/メタノール=70/30、水/エタノール=90/10、水/イソ



プロパノール=90/10、水/ジメチルホルムアミド=95/5、水/メタノール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メタノール/ジメチルホルムアミド=90/5/5。(ただし数字はwt%を表す。)

また、米国特許5,496,695号に記載の方法を使用することもできる。

【0126】本発明の画像形成層の全バインダー量は0.2~30g/m<sup>2</sup>、より好ましくは1~15m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。本発明の画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0127】本発明における増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるものであればいかなるものでもよい。増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等を用いることができる。本発明に使用される有用な増感色素は例えばRESEARCH DISCLOSURE Item17643IV-A項(1978年12月p.23)、同Item1831X項(1979年8月p.437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種レーザーイメジャー、スキャナー、イメージセッターや製版カメラの光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。

【0128】赤色光への分光増感の例としては、He-Neレーザー、赤色半導体レーザーやLEDなどのいわゆる赤色光源に対しては、特開昭54-18726号に記載のI-1からI-38の化合物、特開平6-75322号に記載のI-1からI-35の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1からI-34の化合物、特公昭55-39818号に記載の色素1から20、特開昭62-284343号に記載のI-1からI-37の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1からI-34の化合物などが有利に選択される。

【0129】750~1400nmの波長領域の半導体レーザー光源に対しては、シアニン、メロシアニン、スチリル、ヘミシアニン、オキソノール、ヘミオキソノールおよびキサンテン色素を含む種々の既知の色素により、スペクトル的に有利に増感させることができる。有用なシアニン色素は、例えば、チアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核およびイミダゾール核などの塩基性核を有するシアニン色素である。有用なメロシアニン染料で好ましいものは、上記の塩基性核に加えて、チオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジンジオン核、チアゾリンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリノン核、マロノニトリル核およびピラゾロン核などの酸性核も含む。上記のシアニンおよびメロシアニン色素において、イミノ基またはカルボキシル基を有するものが特に効果的である。例えば、米国特許3,761,279号、

同3,719,495号、同3,877,943号、英国特許1,466,201号、同1,469,117号、同1,422,057号、特公平3-10391号、同6-52387号、特開平5-341432号、同6-194781号、同6-301141号に記載されたような既知の色素から適当に選択してよい。

【0130】本発明に用いられる色素の構造として特に好ましいものは、チオエーテル結合含有置換基を有するシアニン色素(例としては特開昭62-58239号、同3-138638号、同3-138642号、同4-255840号、同5-72659号、同5-72661号、同6-222491号、同2-230506号、同6-258757号、同6-317868号、同6-324425号、特表平7-500926号、米国特許5,541,054号に記載された色素)、カルボン酸基を有する色素(例としては特開平3-163440号、6-301141号、米国特許5,441,899号に記載された色素)、メロシアニン色素、多核メロシアニン色素や多核シアニン色素(特開昭47-6329号、同49-105524号、同51-127719号、同52-80829号、同54-61517号、同59-214846号、同60-6750号、同63-159841号、特開平6-35109号、同6-59381号、同7-146537号、同7-146537号、特表平55-50111号、英国特許1,467,638号、米国特許5,281,515号に記載された色素)が挙げられる。

【0131】また、J-bandを形成する色素として米国特許5,510,236号、同3,871,887号の実施例5記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号が開示されており、本発明に好ましく用いることができる。

【0132】これらの増感色素は単独に用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せおよび強色増感を示す物質はResearch Disclosure176巻17643(1978年12月発行)第23頁IVのJ項、あるいは特公昭49-25500号、同43-4933号、特開昭59-19032号、同59-192242号等に記載されている。

【0133】本発明に用いられる増感色素は2種以上を併用してもよい。増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加させるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセルソルブ、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。

【0134】また、米国特許3,469,987号明細書等が開示されているように、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、この溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭44-23389号、

同44-27555号、同57-22091号等に開示されているように、色素を酸に溶解し、この溶液を乳剤中に添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液として乳剤中へ添加する方法、米国特許3,822,135号、同4,006,025号明細書等に開示されているように界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中に添加する方法、特開昭53-102733号、同58-105141号に開示されているように親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中に添加する方法、特開昭51-74624号に開示されているように、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、この溶液を乳剤中へ添加する方法を用いることもできる。また、溶解に超音波を用いることもできる。

【0135】本発明に用いる増感色素を本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用であることが認められている乳剤調製のいかなる工程中であつてもよい。例えば米国特許2,735,766号、同3,628,960号、同4,183,756号、同4,225,666号、特開昭58-184142号、同60-196749号等の明細書に開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または／および脱塩前の時期、脱塩工程中および／または脱塩後から化学熟成の開始前までの時期、特開昭58-113920号等の明細書に開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後、塗布までの時期の乳剤が塗布される前ならばいかなる時期、工程において添加されてもよい。また、米国特許4,225,666号、特開昭58-7629号等の明細書に開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせ、例えば粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加してもよく、分割して添加する化合物および化合物の組み合わせの種類を変えて添加してもよい。

【0136】本発明における増感色素の使用量としては感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、画像形成層のハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ ～1モルが好ましく、 $10^{-4}$ ～ $10^{-1}$ モルがさらに好ましい。

【0137】本発明におけるハロゲン化銀乳剤または／および有機銀塩は、カブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体によって、付加的なカブリの生成に対して更に保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化することができる。単独または組合せて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、米国特許第2,131,038号および同第2,694,716号に記載のチアゾニウム塩、米国特許第2,886,437号および同第2,444,605号に記載のアザインデン、米国特許第2,728,663号に記載の水銀塩、米国特許第3,287,135号に記載のウラゾール、米国特許第3,235,652号に記載のスルホカテコール、英国特許第623,448号に記載のオキシム、ニトロン、ニトロインダゾール、米国特許第2,839,405

号に記載の多価金属塩、米国特許第3,220,839号に記載のチウロニウム塩、ならびに米国特許第2,566,263号および同第2,597,915号に記載のパラジウム、白金および金塩、米国特許第4,108,665号および同第4,442,202号に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許第4,128,557号および同第4,137,079号、第4,138,365号および同第4,459,350号に記載のトリアジンならびに米国特許第4,411,985号に記載のリン化合物などがある。

【0138】本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化物であり、例えば、特開昭50-119624号、同50-120328号、同51-121332号、同54-58022号、同56-70543号、同56-99335号、同59-90842号、同61-129642号、同62-129845号、特開平6-208191号、同7-5621号、同7-2781号、同8-15809号、米国特許第5340712号、同5369000号、同5464737号に開示されているような化合物が挙げられる。

【0139】本発明のカブリ防止剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0140】本発明を実施するために必要ではないが、画像形成層である乳剤層にカブリ防止剤として水銀(II)塩を加えることが有利なことがある。この目的に好ましい水銀(II)塩は、酢酸水銀および臭化水銀である。本発明に使用する水銀の添加量としては、塗布された銀1モル当たり好ましくは1nモル～1mモル、さらに好ましくは10nモル～100μモルの範囲である。

【0141】本発明における熱現像記録材料は高感度化やカブリ防止を目的として安息香酸類を含有しても良い。本発明の安息香酸類はいかなる安息香酸誘導体でもよいが、好ましい構造の例としては、米国特許4,784,939号、同4,152,160号、特願平8-151242号、同8-151241号、同8-98051号などに記載の化合物が挙げられる。本発明の安息香酸類は記録材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては画像形成層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。本発明の安息香酸類の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。本発明の安息香酸類の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。本発明の安息香酸類の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり1μモル以上2モル以下が好ましく、1mモル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

【0142】本発明には現像を抑制あるいは促進させ現

像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

【0143】本発明にメルカプト化合物を使用する場合、いかなる構造のものでも良いが、Ar-SM、Ar-S-S-Arで表されるものが好ましい。式中、Mは水素原子またはアルカリ金属原子であり、Arは1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンウムもしくはテルリウム原子を有する芳香環基または縮合芳香環基である。好ましくは、これらの基中の複素芳香環はベンズイミダゾール、ナフスイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフスオキサゾール、ベンゾセナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリンである。この複素芳香環は、例えば、ハロゲン(例えば、BrおよびCl)、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの)およびアルコキシ(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの)からなる置換基群から選択されるものを有してもよい。メルカプト置換複素芳香族化合物をと

しては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2,2'-ジチオビスベンゾチアゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4,5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカプトイミダゾール、1-エチル-2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトピリミジン、4,6-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド、3-メルカプト-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾールなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0144】これらのメルカプト化合物の添加量としては画像形成層である乳剤層中に銀1モル当たり0.001~1.0モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは、銀の1モル当たり0.01~0.3モルの量である。

【0145】本発明の熱現像記録材料には、造核剤の作用を促進するような造核促進剤を含んでも良い。

【0146】本発明に用いられる造核促進剤としては、

アミン誘導体、オニウム塩、ジスルフィド誘導体またはヒドロキシメチル誘導体、ヒドロキサム酸誘導体、アシルヒドラジド誘導体、アクリロニトリル誘導体、水素供与体などが挙げられる。以下にその例を列挙する。特開平7-77783号公報48頁2行~37行に記載の化合物で、具体的には49頁~58頁に記載の化合物A-1)~A-73)。特開平7-84331号に記載の(化21)、(化22)および(化23)で表される化合物で、具体的には同公報6頁~8頁に記載の化合物。特開平7-104426号に記載の一般式〔Na〕および一般式〔Nb〕で表される化合物で、具体的には同公報16頁~20頁に記載のNa-1~Na-22の化合物およびNb-1~Nb-12の化合物。特願平7-37817号に記載の一般式(1)、一般式(2)、一般式(3)、一般式(4)、一般式(5)、一般式(6)および一般式(7)で表される化合物で、具体的には同明細書に記載の1-1~1-19の化合物、2-1~2-22の化合物、3-1~3-36の化合物、4-1~4-5の化合物、5-1~5-41の化合物、6-1~6-58の化合物および7-1~7-38の化合物。特願平8-70908号記載の造核促進剤。

【0147】本発明の造核促進剤は、水もしくは適当な有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

【0148】また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、造核促進剤の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

【0149】本発明の造核促進剤は、支持体に対して画像形成層側の層、すなわち画像形成層あるいは他のバインダー層のどの層に添加してもよいが、画像形成層あるいはそれに隣接するバインダー層に添加することが好ましい。

【0150】本発明の造核促進剤の添加量は銀1モルに対し $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-1}$ モルが好ましく、 $1 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-2}$ モルがより好ましく、 $2 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが最も好ましい。

【0151】本発明における画像形成層には、可塑剤および潤滑剤として多価アルコール(例えば、米国特許第2,960,404号に記載された種類のグリセリンおよびジオール)、米国特許第2,588,765号および同第3,121,060号に記載の脂肪酸またはエステル、英国特許第955,061号

に記載のシリコン樹脂などを用いることができる。

【0152】本発明における熱現像記録材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。

【0153】本発明の表面保護層のバインダーとしてはいかなるポリマーでもよいが、カルボン酸残基を有するポリマーを100mg/m<sup>2</sup>以上5g/m<sup>2</sup>以下含むことが好ましい。ここでいうカルボキシ残基を有するポリマーとしては天然高分子(ゼラチン、アルギン酸など)、変性天然高分子(カルボキシメチルセルロース、フタル化ゼラチンなど)、合成高分子(ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリアルキルメタクリレート/アクリレート共重合体、ポリスチレン/ポリメタクリレート共重合体など)などが挙げられる。こうしたポリマーのカルボキシ残基の含有量としてはポリマー100g当たり10mmol以上1.4mol以下であることが好ましい。また、カルボン酸残基はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機カチオンなどと塩を形成してもよい。

【0154】本発明の表面保護層としては、いかなる付着防止材料を使用してもよい。付着防止材料の例としては、ワックス、シリカ粒子、スチレン含有エラストマー性ブロックコポリマー(例えば、スチレン-ブタジエンスチレン、スチレン-イソプレン-スチレン)、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネートやこれらの混合物などがある。また、表面保護層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0155】本発明における画像形成層もしくは画像形成層の保護層には、米国特許第3,253,921号、同第2,274,782号、同第2,527,583号および同第2,956,879号に記載されているような光吸収物質およびフィルター染料を使用することができる。また、例えば米国特許第3,282,699号に記載のように染料を媒染することができる。フィルター染料の使用量としては露光波長での吸光度が0.1~3が好ましく、0.2~1.5が特に好ましい。

【0156】本発明における画像形成層もしくは画像形成層の保護層には、艶消剤、例えばデンプン、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、米国特許第2,992,101号および同第2,701,245号に記載された種類のビーズを含むポリマービーズなどを含有することができる。また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかに好ましいが、ベック平滑度が200秒以上10000秒以下が好ましく、特に300秒以上10000秒以下が好ましい。

【0157】本発明の熱現像写真用乳剤は、支持体上の一またはそれ以上の層の構成成分となる。一層の構成は有機銀塩、ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー、ならびに色調剤、被覆剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含まなければならない。二層の構成は、第1乳剤層(通常は支持体に隣接した層)中に有機銀塩およびハロゲン化銀を含み、第2層または両層中にい

くつかの他の成分を含まなければならない。しかし、全ての成分を含む単一乳剤層および保護トップコートを含んでなる二層の構成も考えられる。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各乳剤層(感光層)の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0158】本発明の画像形成層には色調改良、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。本発明の画像記録層に用いる染料および顔料はいかなるものでもよいが、例えばカラーインデックス記載の顔料や染料があり、具体的にはピラゾロアゾール染料、アントラキノン染料、アゾ染料、アゾメチン染料、オキシノール染料、カルボシアニン染料、スチリル染料、トリフェニルメタン染料、インドアニリン染料、インドフェノール染料、フタロシアニンをはじめとする有機顔料、無機顔料などが挙げられる。本発明に用いられる好ましい染料としてはアントラキノン染料(例えば特開平5-341441号記載の化合物1~9、特開平5-165147号記載の化合物3~6~18および3-23~38など)、アゾメチン染料(特開平5-341441号記載の化合物17~47など)、インドアニリン染料(例えば特開平5-289227号記載の化合物11~19、特開平5-341441号記載の化合物47、特開平5-165147号記載の化合物2~10~11など)およびアゾ染料(特開平5-341441号記載の化合物10~16)が挙げられる。これらの染料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でも良い。これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に1m<sup>2</sup>当たり1μg以上1g以下の範囲で用いることが好ましい。

【0159】本発明においてはアンチハレーション層を画像形成層に対して光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層は所望の波長範囲での最大吸収が0.1以上2以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.2以上1.5以下の露光波長の吸収であり、かつ処理後の可視領域における吸収が0.001以上0.2未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.15未満の光学濃度を有する層であることが好ましい。

【0160】本発明でハレーション防止染料を使用する場合、こうした染料は波長範囲で目的の吸収を有し、処理後に可視領域での吸収が充分少なく、上記アンチハレーション層の好ましい吸光度スペクトルの形状が得られればいかなる化合物でも良い。例えば以下に挙げるものが開示されているが本発明はこれに限定されるものではない。単独の染料としては特開昭59-56458号、特開平2-216140号、同7-13295号、同7-11432号、米国特許5,380,

635号記載、特開平2-68539号公報第13頁左下欄1行目から同第14頁左下欄9行目、同3-24539号公報第14頁左下欄から同第16頁右下欄記載の化合物があり、処理で消色する染料としては特開昭52-139136号、同53-132334号、同56-501480号、同57-16060号、同57-68831号、同57-101835号、同59-182436号、特開平7-36145号、同7-199409号、特公昭48-33692号、同50-16648号、特公平2-41734号、米国特許4,088,497号、同4,283,487号、同4,548,896号、同5,187,049号がある。

【0161】本発明における熱現像記録材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層の画像形成層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面記録材料であることが好ましい。

【0162】本発明においては、搬送性改良のためにマツト剤を添加しても良い。マツト剤は、一般に水に不溶性の有機または無機化合物の微粒子である。マツト剤としては任意のものを使用でき、例えば米国特許第1,939,213号、同2,701,245号、同2,322,037号、同3,262,782号、同3,539,344号、同3,767,448号等の各明細書に記載の有機マツト剤、同1,260,772号、同2,192,241号、同3,257,206号、同3,370,951号、同3,523,022号、同3,769,020号等の各明細書に記載の無機マツト剤など当業界で良く知られたものを用いることができる。例えば具体的にはマツト剤として用いることのできる有機化合物の例としては、水分散性ビニル重合体の例としてポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリビニルアセテート、ポリエチレンカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなど、セルロース誘導体の例としてはメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなど、澱粉誘導体の例としてカルボキシ澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉、尿素-ホルムアルデヒド-澱粉反応物など、公知の硬化剤で硬化したゼラチンおよびコアセルバート硬化して微少カプセル中空粒体とした硬化ゼラチンなど好ましく用いることができる。無機化合物の例としては二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、公知の方法で減感した塩化銀、同じく臭化銀、ガラス、珪藻土などを好ましく用いることができる。上記のマツト剤は必要に応じて異なる種類の物質を混合して用いることができる。マツト剤の大きさ、形状に特に限定はなく、任意の粒径のものを用いることができる。本発明の実施に際しては0.1 $\mu$ m~30 $\mu$ mの粒径のものを用いるのが好ましい。また、マツト剤の粒径分布は狭くても広くても良い。一方、マツト剤は塗膜のヘイズ、表面光沢に大きく影響することから、マツト剤作製時あるいは複数のマツト剤の混合により、粒径、形状および粒径分布を必要に応じた状態にすることが好ましい。

【0163】本発明においてバック層のマツト度としてはベック平滑度が250秒以下10秒以上が好ましく、さらに好ましくは180秒以下50秒以上である。

【0164】本発明において、マツト剤は熱現像記録材料の最外面層もしくは最外面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0165】本発明においてバック層の好適なバインダーは透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマーおよびコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)およびポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。バインダーは水または有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

【0166】本発明においてバック層は、所望の波長範囲での最大吸収が0.3以上2以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5以上2以下の吸収であり、かつ処理後の可視領域における吸収が0.001以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有する層であることが好ましい。また、バック層に用いるハレーション防止染料の例としては前述のアンチハレーション層と同じである。

【0167】米国特許第4,460,681号および同第4,374,921号に示されるような裏面抵抗性加熱層(backside resistive heating layer)を画像記録性熱現像写真画像系に使用することもできる。

【0168】本発明の画像形成層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としては、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などに記載されているポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などに記載されているエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などに記載されているビニルスルホン系化合物類などが用いられる。

【0169】本発明には塗布性、帯電改良などを目的として界面活性剤を用いても良い。界面活性剤の例としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、フッ素系などいかなるものも適宜用いられる。具体的には、特開昭62-170950号、米国特許5,380,644号などに記載のフッ素

系高分子界面活性剤、特開昭60-244945号、特開昭63-188135号などに記載のフッ素系界面活性剤、米国特許3,885,965号などに記載のポリシロキ酸系界面活性剤、特開平6-301140号などに記載のポリアルキレンオキサイドやアニオン系界面活性剤などが挙げられる。

【0170】本発明に用いられる溶剤の例としては新版溶剤ポケットブック(オーム社、1994年刊)などに挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。また、本発明で使用する溶剤の沸点としては40℃以上180℃以下のものが好ましい。

【0171】本発明の溶剤の例としてはヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、1,1,1-トリクロロエタン、テトラヒドロフラン、トリエチルアミン、チオフェン、トリフルオロエタノール、パーフルオロペンタン、キシレン、n-ブタノール、フェノール、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、炭酸ジエチル、クロロベンゼン、ジブチルエーテル、アニソール、エチレングリコールジエチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、モルホリン、プロパンスルホン、パーフルオロトリブチルアミン、水などが挙げられる。

【0172】本発明における熱現像用乳剤は、種々の支持体上に被覆させることができる。典型的な支持体は、ポリエステルフィルム、下塗りポリエステルフィルム、ポリ(エチレンテレフタレート)フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、硝酸セルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリ(ビニルアセタール)フィルム、ポリカーボネートフィルムおよび関連するまたは樹脂状の材料、ならびにガラス、紙、金属などを含む。可撓性基材、特に、バライタ紙、部分的にアセチル化された、 $\alpha$ -オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテンコポリマーなどの炭素数2~10の $\alpha$ -オレフィンのポリマーによりコートされた紙支持体が、典型的に用いられる。支持体は透明であっても不透明であってもよいが、透明であることが好ましい。

【0173】本発明の熱現像記録材料は、帯電防止または導電性層、例えば、可溶性塩(例えば塩化物、硝酸塩など)、蒸着金属層、米国特許第2,861,056号および同第3,206,312号に記載のようなイオン性ポリマーまたは米国特許第3,428,451号に記載のような不溶性無機塩などを含む層などを有してもよい。

【0174】本発明における熱現像感光材料を用いてカラー画像を得る方法としては特開平7-13295号10頁左欄43行目から11左欄40行目に記載の方法がある。また、カラー染料画像の安定剤としては英国特許第1,326,889号、米国特許第3,432,300号、同第3,698,909号、同第3,\*

\*574,627号、同第3,573,050号、同第3,764,337号および同第4,042,394号に例示されている。

【0175】本発明における熱現像写真乳剤は、浸漬コーティング、エアナイフコーティング、フローコーティングまたは、米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作により被覆することができる。所望により、米国特許第2,761,791号および英国特許第837,095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0176】本発明における熱現像記録材料の中に追加の層、例えば移動染料画像を受容するための染料受容層、反射印刷が望まれる場合の不透明化層、保護トップコート層および光熱写真技術において既知のプライマー層などを含むことができる。本発明の記録材料はその材料一枚のみで画像形成できることが好ましく、受像層等の画像形成に必要な機能性層が別の材料とならないことが好ましい。

【0177】本発明の熱現像記録材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した記録材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80~250℃であり、さらに好ましくは100~140℃である。現像時間としては1~180秒が好ましく、10~90秒がさらに好ましい。

【0178】本発明の熱現像記録材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。

【0179】本発明の熱現像記録材料が、感光性ハロゲン化銀を含まない場合、本発明の熱現像記録材料は、加熱によって潜像形成することが出来る。加熱は、感熱ヘッドなどを使用して直接加熱する方法でも、記録材料中に特定の波長を吸収して熱に変換する素材(染料、顔料など)を存在させておき、間接的に加熱する方法でも良い。この時使用される光源は、上記記載のレーザー光が好ましい。さらに、これらを組合せることも可能である。また、加熱によって潜像形成する場合、第一段階の加熱で潜像を形成し、第二段階で画像を形成するという2段階の工程を有しても良いし、第一段階の加熱で画像形成まで行うこともできる。

【0180】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。まず、以下の実施例に用いる化合物の構造式を示す。

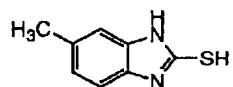
【0181】

【化12】

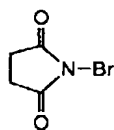
57

58

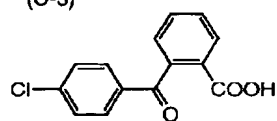
(C-1)



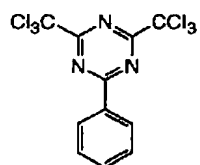
(C-2)



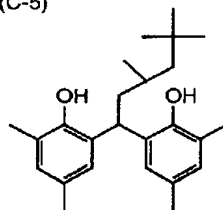
(C-3)



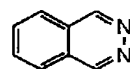
(C-4)



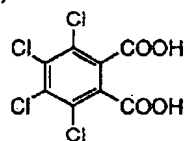
(C-5)



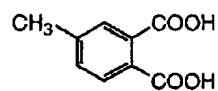
(C-6)



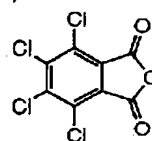
(C-7)



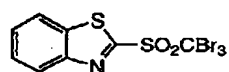
(C-8)



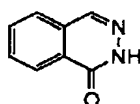
(C-9)



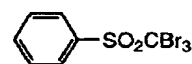
(C-10)



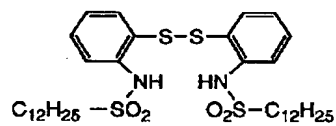
(C-11)



(C-12)



ジスルフィド化合物A



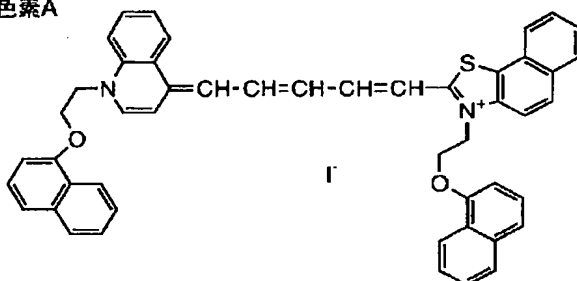
【 0 1 8 2 】

【 化 1 3 】

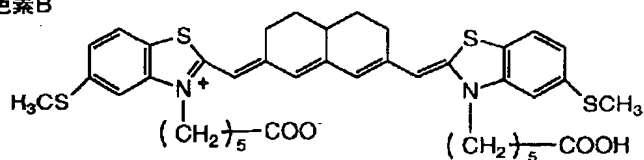
59

60

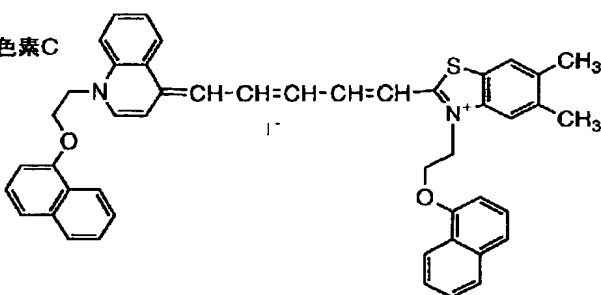
増感色素A



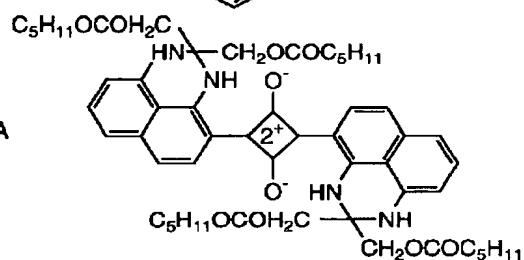
増感色素B



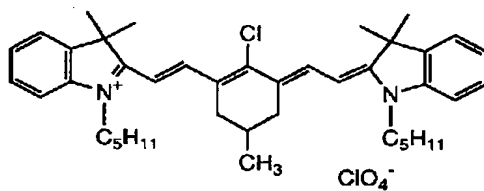
増感色素C



染料A



染料B

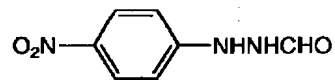


【0183】

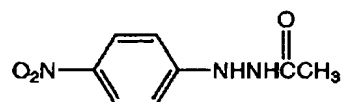
【化14】

比較化合物

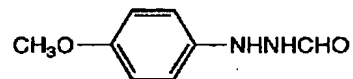
RF-1



RF-2



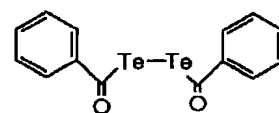
RF-3



\* 【0184】

【化15】

テルル化合物1

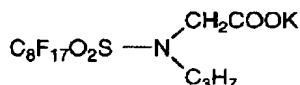


【0185】

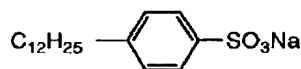
【化16】



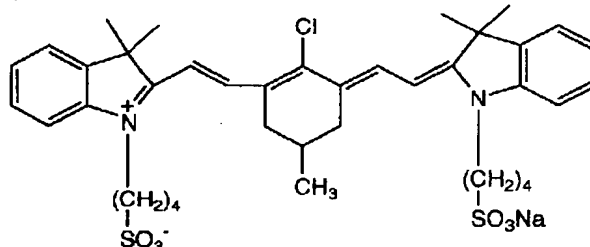
界面活性剤A



界面活性剤B



染料C



## 【0186】実施例1

(ハロゲン化銀粒子Aの調製) 水900mlにイナートゼラチン7.5gおよび臭化カリウム10mgを溶解して温度35℃にてpHを3.0に合わせた後、硝酸銀74gを含む水溶液370mlと臭化カリウムと沃化カリウムとを94:6のモル比で含み $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ を含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。 $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ は銀1モルに対して $3 \times 10^{-7}$ モルになるように添加した。その後4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン0.3gを添加し、NaOHでpHを5に調整して平均サイズ0.06 $\mu\text{m}$ 、投影面積変動係数8%、{100}面比率87%の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理後フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg7.5に調整した。

【0187】(有機酸銀乳剤Aの調製) ベヘン酸10.6g、蒸留水300mlを90℃で15分間混合し、激しく攪拌しながら1N-NaOH水溶液31.1mlを15分かけて添加し、そのまま1時間放置した後、30℃に降温した。次に、1N-リン酸水溶液7mlを添加し、より激しく攪拌しながらN-プロモスクシンイミド(C-2)0.13gを添加した後、あらかじめ調製したハロゲン化銀粒子Aをハロゲン化銀量が2.5mmolとなるように添加した。さらに、1N-硝酸銀水溶液25mlを2分かけて連続添加し、そのまま90分間攪拌し続けた。この水系混合物にポリ酢酸ビニルの1.2重量%の酢酸ブチル溶液37gを添加して分散物のフロックを形成後、水を取り除き、更に2回の水洗と水の除去を行った。この後、ポリビニルブチラール(電気化学工業(株)製デンカブチラール#3000-K)の2.5wt%の酢酸ブチルとイソプロピルアルコール1:2混合溶液20gを攪拌しながら加えた。その後、こうして得られたゲル状の有機酸、ハロゲン化銀の混合物にポリビニルブチラール(電気化学工業(株)製デンカブチラール#4000-2)7.8g、2-ブタノン57gを添加しホモジナイザーで分散し、ベヘン酸銀塩乳剤(平均短径0.04 $\mu\text{m}$ 、平均長径1 $\mu\text{m}$ 、変動係数30%の針状粒子)を得た。

【0188】(乳剤層塗布液Aの調製) 上記で得た有機

酸銀乳剤に銀1モル当たり以下の量となるように各薬品を添加した。25℃でフェニルチオスルホン酸ナトリウム10mg、増感色素Aを25mg、増感色素Bを20mg、増感色素Cを18mg、2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾール(C-1)2g、4-クロロベンゾフェノン-2-カルボン酸(C-3)21.5gと2-ブタノン580g、ジメチルホルムアミド220gを攪拌しながら添加し3時間放置した。ついで、4,6-ジトリクロロメチル-2-フェニルtriaジン(C-4)4g、ジスルフィド化合物Aを2g、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン(C-5)170g、テトラクロロフタル酸(C-7)5g、フタラジン(C-6)15g、表7に記載の化合物を表7に記載の量、メガファックスF-176P(大日本インキ化学工業(株)製フッ素系界面活性剤)1.1g、2-ブタノン590g、メチルイソブチルケトン10gを攪拌しながら添加した。

【0189】(乳剤面保護層塗布液Aの調製) CAB171-15S(イーストマンケミカル(株)製酢酸酪酸セルロース)75g、4-メチルフタル酸(C-8)5.7g、テトラクロロフタル酸無水物(C-9)1.5g、トリプロモメチルスルフォニルベンゼン(C-12)8g、2-トリプロモメチルスルフォニルベンゾチアゾール(C-10)6g、フタラゾン(C-11)3g、0.3gのメガファックスF-176P、シルデックスH31(洞海化学社製真球状シリカ平均サイズ3 $\mu\text{m}$ )2g、sumidur N3500(住友バイエルウレタン社製ポリイソシアネート)6gを2-ブタノン3070gと酢酸エチル30gに溶解したものを調製した。

【0190】(バック面を有した支持体の作成) ポリビニルブチラール(電気化学工業(株)製デンカブチラール#4000-2)6g、シルデックスH121(洞海化学社製真球状シリカ平均サイズ12 $\mu\text{m}$ )0.2g、シルデックスH51(洞海化学社製真球状シリカ平均サイズ5 $\mu\text{m}$ )0.2g、0.1gのメガファックスF-176Pを、2-プロパノール64gに攪拌しながら添加し溶解および混合させた。さらに、210mgの染料Aと210mgの染料Bをメタノール10gとアセトン20gに溶かした混合溶液および3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルヘキシルイソシアネート0.8gを酢酸エチル6

gに溶かした溶液を添加し塗布液を調製した。

【0191】両面が塩化ビニリデンを含む防湿下塗りからなるポリエチレンテレフタレートフィルム上にバック面塗布液を780nmの光学濃度0.7となるように塗布した。

【0192】上記のように調製した支持体上に乳剤層塗布液を銀が2g/m<sup>2</sup>となるように塗布した後、乳剤面上に乳剤面保護層塗布液を乾燥厚さ5μmとなるように塗布し、熱現像記録材料のサンプルを作成した。

【0193】(露光、現像)780nmにピークを持つ干渉フィルターを介し、ステップウェッジを通して発光時間10<sup>-4</sup>secのキセノンフラッシュ光で露光し、115℃で25秒間処理(現像)し、得られた画像の濃度を測定し特性曲線を得た。

\*

実験 No.	ヒドラジン造核剤		ガンマ	ΔS	備考
	No.	添加量(mol/m <sup>2</sup> )			
1-1	RF-1	1.0×10 <sup>-5</sup>	6.7	0.02	比較例
1-2	RF-1	8.0×10 <sup>-5</sup>	14.5	0.16	比較例
1-3	RF-2	1.0×10 <sup>-5</sup>	6.1	0.03	比較例
1-4	RF-2	8.0×10 <sup>-5</sup>	14.8	0.18	比較例
1-5	RF-3	1.0×10 <sup>-5</sup>	7.0	0.03	比較例
1-6	RF-3	8.0×10 <sup>-5</sup>	13.6	0.15	比較例
1-7	4a	1.0×10 <sup>-5</sup>	14.0	0.03	本発明
1-8	4e	1.0×10 <sup>-5</sup>	13.5	0.02	本発明
1-9	10b	1.0×10 <sup>-5</sup>	13.9	0.03	本発明
1-10	11a	1.0×10 <sup>-5</sup>	14.4	0.03	本発明
1-11	52	1.0×10 <sup>-5</sup>	14.1	0.01	本発明
1-12	23e	1.0×10 <sup>-5</sup>	12.3	0.06	本発明
1-13	29	1.0×10 <sup>-5</sup>	12.1	0.05	本発明
1-14	21a	1.0×10 <sup>-5</sup>	10.9	0.08	本発明

【0197】(結果)本発明の化合物を使用することにより、超硬調性、保存安定性を満足する熱現像記録材料を得ることができた。なお、本発明のサンプルは、経時前(新品)において、感度、Dmaxが十分高いものであった。

#### 【0198】実施例2

(ハロゲン化銀粒子Bの調製)水700mlにフタル化ゼラチン22gおよび臭化カリウム30mgを溶解して温度40℃にてpHを5.0に合わせた後、硝酸銀18.6gを含む水溶液159mlと臭化カリウムを含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。K<sub>3</sub>[IrCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>を8×10<sup>-6</sup>モル/リットルと臭化カリウムを1モル/リットルで含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で30分間かけて添加した。その後pH5.9、pAg8.0に調整した。

【0199】得られた粒子は、平均粒子サイズ0.07μm、投影面積直径の変動係数8%、(100)面積率86%の立方体粒子であった。

【0200】上記のハロゲン化銀粒子Bを温度60℃に昇温して、銀1モル当たり8.5×10<sup>-5</sup>モルのチオ硫酸ナトリウム、1.1×10<sup>-5</sup>モルの2,3,4,5,6-ペンタフロロフェ

\*【0194】(硬調性の評価)濃度0.3と3.0の点を結ぶ直線の傾きを階調ガンマとして示した。15以上であることが好ましい。

【0195】(保存性の評価)長時間の保存による写真性の変動を見積もるため、サンプルを50℃50%RHの条件下で5日間経時した時の感度変動を測定した。感度はDminより1.5高い濃度を与える露光量の対数値で評価した。感度変化(ΔS)=感度(50℃50%RH5日間経時サンプル)-感度(新品サンプル)値が0に近いほど良好な性能である。結果を表7に示す。

#### 【0196】

#### 【表7】

ニルジフェニルスルフィンセレニド、2×10<sup>-6</sup>モルのテルル化合物1、3.3×10<sup>-6</sup>モルの塩化金酸、2.3×10<sup>-4</sup>モルのチオシアン酸を添加して、120分間熟成した。その後、温度を50℃にして8×10<sup>-4</sup>モルの増感色素Cを攪拌しながら添加し、更に、3.5×10<sup>-2</sup>モルの沃化カリウムを添加して30分間攪拌し、30℃に急冷してハロゲン化銀粒子の調製を完了した。

【0201】(有機酸銀微結晶分散物の調製)ベヘン酸40g、ステアリン酸7.3g、蒸留水500mlを90℃で15分間混合し、激しく攪拌しながら1N-NaOH水溶液187mlを15分間かけて添加し、1N-硝酸水溶液61mlを添加して50℃に降温した。次に、1N-硝酸銀水溶液124mlを添加してそのまま30分間攪拌した。その後、吸引濾過で固形分を濾過し、濾水の伝導度が30μS/cmになるまで固形分を水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして取り扱い、乾燥固形分34.8g相当のウェットケーキに対して、ポリビニルアルコール12gおよび水150mlを添加し、良く混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ840gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4G-サンドグライnderミル:アイメックス(株)社製)にて5時間分散

し、体積加重平均 $1.5\mu\text{m}$ の有機酸銀微結晶分散物を得た。粒子サイズの測定は、Malvern Instruments Ltd. 製 MasterSaizerXにて行った。

【0202】（素材固体微粒子分散物の調製）テトラクロロフタル酸（C-7）、4-メチルフタル酸（C-8）、1,1-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-3,5,5-トリメチルヘキサ（C-5）、フタラジン（C-6）、トリプロモメチルスルフォニルベンゼン（C-12）について固体微粒子分散物を調製した。

【0203】テトラクロロフタル酸に対して、ヒドロキシプロピルセルロース $0.81\text{g}$ と水 $94.2\text{ml}$ とを添加して良く攪拌してスラリーとして10時間放置した。その後、平\*

有機酸銀微結晶分散物	1 モル
ハロゲン化銀粒子B	0.05モル
バインダー：SBRラテックス	
（LACSTAR 3307B大日本インキ化学工業（株）製）	430g
現像用素材：	
テトラクロロフタル酸	5g
1,1-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-3,5,5-トリメチルヘキサ	98g
ン	
フタラジン	9.2g
トリプロモメチルフェニルスルホン	12g
4-メチルフタル酸	7g

表8に記載の化合物を表8に記載の量

【0206】なお、LACSTAR 3307Bはスチレン-ブタジエン系コポリマーのラテックスであり、分散粒子の平均粒径は $0.1\sim 0.15\mu\text{m}$ 、ポリマーの $25^\circ\text{C}$ 60%※

イナートゼラチン	10g
界面活性剤A	0.26g
界面活性剤B	0.09g
シリカ微粒子（平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ ）	0.9g
1,2-（ビスビニルスルホンアセトアミド）エタン	0.3g
水	64g

【0208】（バック面塗布液の調製）ポリビニルアルコールに対して、下記の各組成物を添加してバック面塗☆

ポリビニルアルコール	30g
染料C	5g
水	250g
シルデックスH121（洞海化学社製真球状シリカ平均サイズ $12\mu\text{m}$ ）	1.8g

【0209】上記のように調製した乳剤層塗布液をポリエチレンテレフタレート支持体上に銀が $1.6\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗布した。その上に乳剤層保護層塗布液をゼラチンの塗布量が $1.8\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗布した。乾燥後、乳剤層と反対の面上にバック面塗布液を $780\text{nm}$ の光学濃度が0.7になるように塗布し、サンプルを☆

\* 均直径 $0.5\text{mm}$ のジルコニアビーズを $100\text{ml}$ とスラリーと一緒にベッセルに入れて有機酸銀微結晶分散物の調製に用いたものと同じ型の分散機で5時間分散してテトラクロロフタル酸の固体微結晶分散物を得た。固体微粒子の粒子サイズは70wt%が $1.0\mu\text{m}$ 以下であった。

【0204】その他の素材については所望の平均粒径を得るために適宜分散剤の使用量および分散時間を変更して、固体微粒子分散物を得た。

【0205】（乳剤層塗布液の調製）先に調製した有機酸銀微結晶分散物に対して下記の各組成物を添加して乳剤塗布液を調製した。

※ RHにおける平衡含水率は $0.6\text{wt}\%$ であった。

【0207】（乳剤保護層塗布液の調製）イナートゼラチンに対して、下記の各組成物を添加して乳剤保護層塗布液を調製した。

イナートゼラチン	10g
界面活性剤A	0.26g
界面活性剤B	0.09g
シリカ微粒子（平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ ）	0.9g
1,2-（ビスビニルスルホンアセトアミド）エタン	0.3g
水	64g

☆ 布液を調製した。

☆ 作成した。

【0210】（写真性能の評価）上記のサンプルを用いて、実施例1と同様に露光、現像、評価を行った。結果を表8に示す。

【0211】

【表8】

実験 No.	ヒドラジン造核剤		ガンマ	$\Delta S$	備考
	No.	添加量(mol/m <sup>2</sup> )			
2-1	RF-1	$2.0 \times 10^{-5}$	6.0	0.03	比較例
2-2	RF-1	$1.6 \times 10^{-4}$	13.1	0.16	比較例
2-3	RF-2	$2.0 \times 10^{-5}$	6.9	0.02	比較例
2-4	RF-2	$1.6 \times 10^{-4}$	13.8	0.14	比較例
2-5	RF-3	$2.0 \times 10^{-5}$	7.3	0.04	比較例
2-6	RF-3	$1.6 \times 10^{-4}$	13.4	0.18	比較例
2-7	4b	$2.0 \times 10^{-5}$	14.6	0.04	本発明
2-8	10a	$2.0 \times 10^{-5}$	14.9	0.02	本発明
2-9	10e	$2.0 \times 10^{-5}$	13.3	0.02	本発明
2-10	11b	$2.0 \times 10^{-5}$	13.4	0.03	本発明
2-11	17e	$2.0 \times 10^{-5}$	13.4	0.03	本発明
2-12	24d	$2.0 \times 10^{-5}$	11.8	0.06	本発明
2-13	20c	$2.0 \times 10^{-5}$	10.6	0.09	本発明
2-14	18d	$2.0 \times 10^{-5}$	10.4	0.08	本発明

【0212】（結果）本発明の化合物を使用することに \* あった。

より、超硬調性、保存安定性を満足する熱現像記録材料

を得ることができた。なお、本発明のサンプルは、経時

前（新品）において、感度、Dmax が十分高いもので \* 20

【0213】

【発明の効果】本発明によれば、高Dmaxで高感度であ

り、しかも硬調性が十分であり、保存性に優れる。